

Marginalien zu Graphitverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat)

im Fach Chemie

an der

Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften

(BayNAT)

der Universität Bayreuth

vorgelegt von

Patrick Feicht

geboren in München

Bayreuth, 2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2009 bis September 2016 in Bayreuth am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Josef Breu angefertigt.

Vollständiger Abdruck der von der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften (BayNAT) der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.).

Dissertation eingereicht am: 06.09.2016

Zulassung durch das Leitungsgremium: 29.09.2016

Wissenschaftliches Kolloquium: 17.01.2017

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Stephan Kümmel

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Josef Breu (Erstgutachter)

Prof. Dr. Georg Papastavrou (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Markus Retsch (Vorsitz)

Prof. Dr. Matthias Breuning (Erstgutachter)

Meiner Familie und Meinen Freunden

*„Gegen Zielsetzungen ist nichts einzuwenden, sofern man sich
dadurch nicht von interessanten Umwegen abhalten läßt.“
Mark Twain, 1835-1910*

Inhaltsverzeichnis

1. Summary.....	1
2. Zusammenfassung.....	3
3. Einleitung.....	5
3.1. Historischer Prolog.....	5
3.2. Graphit-Interkalationsverbindungen.....	6
3.3. Graphitoxid.....	10
3.3.1. Vergleich der Herstellungsmethoden.....	10
3.3.2. Bildungsmechanismus.....	11
3.3.3. Struktur.....	12
3.4. Flammschutz.....	14
3.4.1. Entstehung eines Feuers.....	15
3.4.2. Wirkungsweise von Flammschutzmitteln.....	16
3.5. Kontrollierte Faltenbildung.....	16
4. Synopsis.....	18
4.1. Gasphasen Herstellung von SO ₃ -Graphit: Austausch des Gastmoleküls und Exfolierung.....	18
4.2. Graphenoxid: Verbindung oder Materialklasse?.....	19
4.3. Effiziente, skalierbare Aufreinigung von Graphenoxid in einem Schritt.....	20
4.4. Die Kombination von gemischtvalenten Hydroxiden und Graphenoxid als verbessertes Flammschutzmittel.....	21
5. Verwendete Literatur.....	24
6. Ergebnisse.....	28
6.1. Gasphasen Herstellung von SO ₃ -Graphit: Austausch des Gastmoleküls und Exfolierung.....	28
6.1.1. Gas-phase Preparation of SO ₃ -Graphite: Host-Exchange and Exfoliation	29
6.1.2. Supporting Information.....	35
6.2. Graphenoxid: Verbindung oder Materialklasse?.....	38
6.2.1. Systematic Evaluation of Different Types of Graphene Oxide in Respect to Variations in their In-plane Modulus.....	40

6.2.2.	Supporting Information.....	46
6.3.	Einfache und skalierbare Ein-Schritt-Herstellung von organisch modifiziertem Graphitoxid über eine zwei-Phasen-Extraktion.....	59
6.3.1.	Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction.....	60
6.3.2.	Supporting Information.....	66
6.4.	Die Kombination von gemischtvalenten Hydroxiden und Graphenoxid als verbessertes Flammschutzmittel.....	76
6.4.1.	Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide.....	77
6.4.2.	Supporting Information.....	86
7.	Appendix.....	88
7.1.	Alternatives Herstellungsverfahren für Graphenoxid	88
7.1.1.	Hypothesen	88
7.1.2.	Ergebnisse und Diskussion	89
7.2.	Graphitinterkalationsverbindungen und Expandierter Graphit.....	99
8.	Publikationsliste	112
8.1.	Publikationen	112
8.2.	Konferenzen.....	112
9.	Danksagung.....	113
10.	Erklärung des Verfassers.....	115

1. Summary

This work was partially performed in cooperation with SGL Carbon SE, Meitingen.

The focus of this work was directed to the preparation and characterization of graphite compounds. With a view to potential applications optimization of already established synthesis methods should also be investigated.

Firstly, a gentle method for a scalable production of graphene should be developed. In the synthesis via graphite van-der-Waals forces between the layers have to be overcome for delamination. The hitherto only scalable synthesis method is reduction of graphene oxide. However, already during synthesis of graphene oxide a lot of irreparable defects are generated by over-oxidation. We therefore attempted to produce graphene via a non-oxidative route. Hypotheses here were a maximization of the interlayer spacing, thereby increasing the shear instability, and stabilization of the graphene layers in an inert solvent by a surfactant. Intercalation of SO_3 into graphite resulted in a tripling of the interlayer distance. Then, SO_3 has been exchanged with the surfactant perfluorobutanesulfonic acid, whereby the layer distance was increased to five times. Mechanical exfoliation indeed produced graphene but yields were way below 1 wt%. Obviously, solely increasing the interlayer distance is not sufficient to achieve quantitative delamination.

Furthermore, graphene oxide samples prepared in various laboratories following a diversity of synthesis protocols based on Hummers/Offeman's (HGO) and Brodie's (BGO) method were compared. The structural differences should significantly alter the mechanical properties. For this purpose, a mechanical characterization of individual nanoplatelets via wrinkling was used, which was developed at the department of AC I. Thereby, samples by both the same synthesis method as well as by different synthesis methods showed significant differences in the in-plane moduli. In combination with the degree of functionalization a distinction between functionalization and over-oxidation could be made. These results clearly stress that GO should be rather considered as a class of materials than a component.

Besides, optimization of the time-consuming and extremely wash water-intensive purification of graphene oxide prepared by Hummers/Offeman was developed. Therefore, graphene oxide was directly extracted from the reaction mixture by the help of 1-

dodecylamine into an ethereal phase. The organophilized graphene oxide was highly pure and could be redispersed in a variety of organic solvents. Moreover, it was shown that it was even delaminated. This method makes it possible to produce large quantities of organophilized graphene oxide in a short time, which makes it attractive for industrial use in polymer nanocomposites.

Subsequently, the organophilized graphene oxide was used as a filler in polystyrene and flame retardant properties were tested. Flame tests in a cone calorimeter of a polymer nanocomposite with already a low filler content (0.5 wt%) significantly reduced the peak of heat release rate. In combination with a layered double hydroxide, the reduction was even more pronounced, indicating synergistic effects of the two fillers.

The present work is written in the style of a cumulative thesis. A detailed description of the results can be found within the attached publications.

2. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde teilweise in Kooperation mit der Firma SGL Carbon SE, Meitingen durchgeführt.

Der Focus dieser Arbeit war auf die Herstellung und Charakterisierung von Graphitverbindungen gerichtet. Mit dem Blick auf potentielle Anwendungen sollten dabei auch Optimierungsmöglichkeiten der bereits etablierten Synthesewege untersucht werden.

Zuerst sollte eine schonende Methode zur skalierbaren Herstellung von Graphen entwickelt werden. Bei der Synthese über Graphit müssen van-der-Waals Kräfte zwischen den Schichten überwunden werden, um es zu delaminieren. Die bis dato einzige, skalierbare Synthesemethode ist die Reduktion von Graphenoxid. Jedoch werden bereits bei der Synthese von Graphenoxid viele, irreparable Defekte durch Überoxidation generiert. Deshalb wurde versucht, Graphen über einen nicht-oxidativen Weg herzustellen. Die Hypothesen dabei waren, den Zwischenschichtabstand zu maximieren, dadurch die Scherlabilität zu erhöhen, und die Graphen-Schichten mit einem Tensid in einem inerten Lösemittel zu stabilisieren. Über die Einlagerung von SO_3 in Graphit konnte der Zwischenschichtabstand um das Doppelte erweitert werden. Daraufhin wurde SO_3 mit dem Tensid Perfluorbutansulfonsäure ausgetauscht, wodurch der Schichtabstand auf das Fünffache erhöht wurde. Über die mechanische Exfolierung wurde dann zwar Graphen erhalten, jedoch nur mit Ausbeuten von weit unter 1 Gew.-%. Offensichtlich reichte allein die Erhöhung des Schichtabstands nicht aus um eine quantitative Delaminierung zu erreichen.

Des Weiteren wurden über unterschiedliche Methoden hergestellte Graphitoxid-Proben aus verschiedenen Laboratorien miteinander verglichen. Die strukturellen Unterschiede sollten sich deutlich in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar machen. Dazu wurde eine am Lehrstuhl AC I entwickelte Methode zur mechanischen Charakterisierung einzelner Nanoplättchen über eine kontrollierte Faltenbildung verwendet. Dabei zeigten sich signifikante Unterschiede in den in-plane Moduln der Proben sowohl innerhalb einer Herstellungsmethode als auch zwischen verschiedenen Herstellungsmethoden. In Kombination mit den Funktionalisierungsgraden der Graphenoxid-Proben ließ sich darüber hinaus entscheiden, ob es sich allein um Funktionalisierung oder auch um Über-

oxidation handelte. Die Ergebnisse machten deutlich, dass GO nicht als Verbindung, sondern als Materialklasse anzusehen ist.

Daneben wurde eine Optimierung der sonst sehr zeit- und Waschwasser-intensiven Aufreinigung von Graphenoxid nach Hummers/Offeman entwickelt. Dazu wurde Graphenoxid direkt aus dem Reaktionsgemisch mit Hilfe von 1-Dodecylamin in eine ätherische Phase extrahiert. Das organophilisierte Graphenoxid wies eine hohe Reinheit auf und konnte in einer Vielzahl von organischen Lösemitteln redispergiert werden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass es sogar delaminiert war. Diese Methode gestattet es, große Mengen an organophilisiertem Graphenoxid in kurzer Zeit herzustellen, wodurch es für einen industriellen Einsatz in Polymernanokompositen attraktiv wird.

Daran anschließend wurde das organophilisierte Graphenoxid als Füllstoff in Polystyrol eingesetzt und die Flammsechutzeigenschaften getestet. Dabei wurden in Flammtests in einem Cone-Calorimeter von Polymernanokompositen mit bereits geringen Füllstoffanteilen (0.5 Gew.-%) eine signifikante Reduktion des Spitzenwerts der Wärmefreisetzungsrute erzielt. In Kombination mit einem gemischtvalenten Hydroxid (LDH) war die Reduktion ausgeprägter, was auf synergistische Effekte der beiden Füllstoffe hinwies.

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine kumulative Dissertation. Die Ergebnisse werden daher thematisch getrennt in den einzelnen Publikationen beschrieben.

3. Einleitung

3.1. Historischer Prolog

Die Verwendung von Graphit in Europa hat eine weit zurückreichende Geschichte, die nach der letzten Eiszeit im Mesolithikum (9600 - 5500 v. Chr.) begann. Rohgraphitstücke wurden als Färbemittel und Grabbeigaben benutzt. Auch die physikalischen Eigenschaften blieben den urgeschichtlichen Menschen nicht verborgen. So wurden vom Neolithikum (5000 - 2000 v. Chr.) bis in die La-Tène-Zeit (450 v. Chr. – 15 n. Chr.) graphitierte und graphitgemagerte Keramiken als Kochgeschirr verwendet.^[1] Durch den Graphitanteil wurden die Keramiken hydrophob und zeichneten sich noch dazu durch eine bessere Wärmeleitfähigkeit aus. Die Wärme wurde gleichmäßiger verteilt wodurch die Keramiken in der Hitze weniger oft zerbarsten und somit länger hielten. In Bayern war es vor allem die Straubinger Kultur, welche durch den starken Graphitgebrauch auffiel. Hierbei waren vor allem die Vorkommen bei Passau und Krummau bedeutsam. Nach der Graphithochzeit in der La-Tène-Zeit besteht eine zeitliche Lücke in der Verwendung von Graphit bis in das Frühmittelalter, wobei Graphittonkeramiken erst wieder ab dem 8./9. Jahrhundert im Donaauraum hergestellt wurden. Im 16. Jahrhundert entdeckten die Engländer dann ein großes Vorkommen an hochreinem Graphit in der Nähe von Seathwaite (Gemeinde Borrowdale im Lake District).^[2] Dieser Graphit konnte leicht in kleine Stäbe zerschnitten und, eingebettet in Holz, zu Bleistiften weiterverarbeitet werden. Die Bleistiftfabrik in Keswick unweit von Seathwaite stellt bis dato qualitativ hochwertige Schreib- und Zeichenstifte her. Der Name Bleistift entstand aus dem Irrtum heraus, dass Graphit eine Form des Bleiglanzes sei. Dies wurde 1779 von *Carl Wilhelm Scheele* widerlegt, als er nachweisen konnte, dass es sich bei Graphit um reinen Kohlenstoff handelt. Trotzdem hält sich der Name Bleistift bis heute. Der Name Graphit (altgriechisch γράφειν (graphein) für schreiben) ist *Abraham Gottlob Werner* zu verdanken, wobei er sich 1789 bei der Benennung auf die Eignung von Graphit als Schreibmaterial bezog. Borrowdale-Graphit hat zwar eine hohe Reinheit, doch üblicherweise muss das Graphiterz erst von der Gangart (vor allem Silikat- und Karbonatgesteinen) und Verunreinigungen wie Schwefel befreit werden. Dazu wird es mit konzentrierten, starken Säuren wie Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure behandelt. Dabei fiel *Schafhäütl* im Jahr 1840 auf, dass es eine blaue Farbe annahm, wenn es in konzentrierter Salpetersäure gekocht wurde.^[3] Diese Beobachtung kann als Geburtsstunde der Graphitinterkalationsverbindungen (GIV) betrachtet werden. *Brodie* publizierte 15 Jahre später eine Aufreini-

gungs- und Desaggregationsmethode von Graphit mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumchlorat, welche unter Anderem zur Oxidation von Graphit führte, und beschrieb somit die erste Herstellung von Graphitoxid (GO).^[4] Nach diesen beiden Meilensteinen wurde eine Vielzahl erstaunlicher Eigenschaften von Graphit und seinen Verbindungen entdeckt.

3.2. Graphit-Interkalationsverbindungen

Unter Standardbedingungen ist Graphit das thermodynamisch stabile Allotrop des Kohlenstoffs, welches in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ kristallisiert. Durch die sp^2 Hybridisierung der Kohlenstoffe ergibt sich ein lamellarer Aufbau von hexagonalen Schichten mit einem Schichtabstand I_c von 0.335 nm (Abbildung 1). Die Anisotropie der Bindungen, kovalente Verknüpfungen in der Ebene und Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten, spiegelt sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften wider.

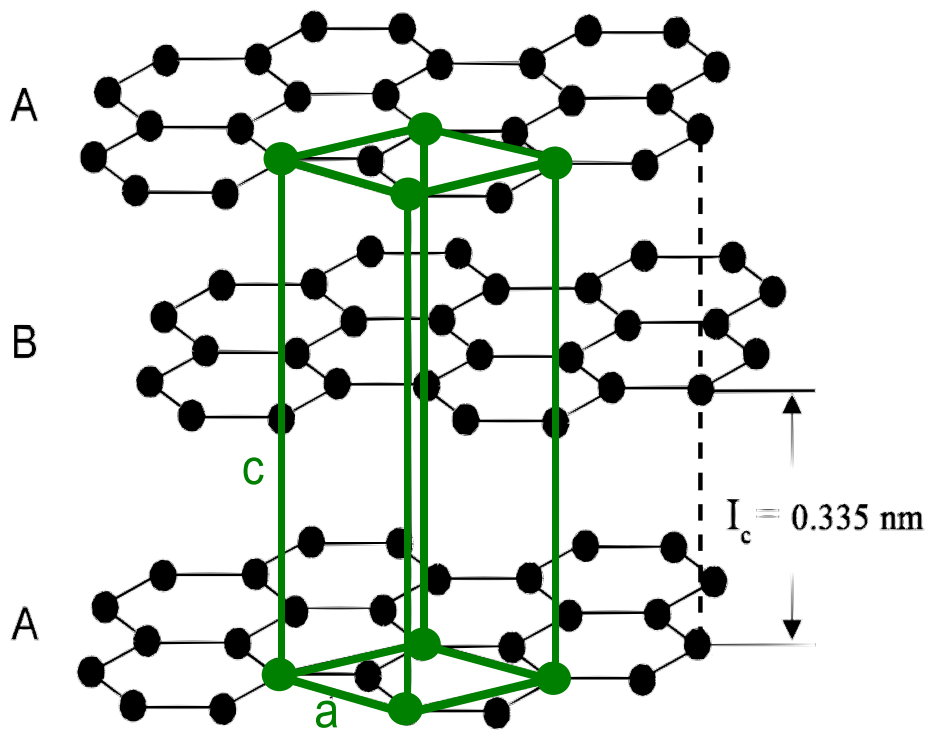


Abbildung 1: Ausschnitt aus dem hexagonalen Graphitgitter mit Einheitszelle (grün).

So ist beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit σ parallel zu den Schichten (a-Richtung) etwa fünf Größenordnungen größer als senkrecht (c-Richtung) dazu ($\sigma_a/\sigma_c \approx 10^5$). Eine starke Anisotropie zeigt sich ebenfalls in der Wärmeleitfähigkeit, die in Graphit sowohl elektrische und phononische Anteile hat. Außerdem stellt der Van-der-

Waals Abstand zwischen den idealisierten Schichten eine zweidimensional unendliche Anordnung von benachbarten, freien Gitterplätzen dar und ermöglicht Einlagerungsreaktionen. Über topotaktische Redox-Reaktionen können atomare bzw. molekulare Gastspezies (Interkalat) eingelagert werden.^[5] Aufgrund des Redox-amphoteren Charakters des Graphits können die freien Zwischenschichtplätze sowohl von reduzierenden (Donor) als auch von oxidierenden (Akzeptor) Interkalaten besetzt werden. Die treibende Kraft der Interkalation ist der Gewinn an Coulombscher Gitterenergie. Dabei können Gitterstörungen (Substitution von Kohlenstoff durch beispielsweise Bor oder Stickstoff, Leerstellen, Kantenversetzung) die Fermi-Energie absenken und so der Bildung von GIV, bei der die freie Bildungsenthalpie nur einen kleinen negativen Wert hat, entgegenwirken.^[6–8] Auch eine mechanische Hemmung der Interkalation, die mit einer Quellung in c-Richtung verbunden ist, kann durch eine fehlende Translationssymmetrie in c-Richtung unterbunden sein. So bilden parakristalline Kohlenstoffe keine GIV.

Da in dieser Doktorarbeit ausschließlich Akzeptor-Verbindungen des Graphits bearbeitet wurden, werden im Weiteren, abgesehen von allgemeinen Informationen zur Interkalation, auch nur diese betrachtet und beschrieben.

GIV können sowohl chemisch mit Hilfe von Oxidationsmitteln als auch elektrochemisch hergestellt werden. Bei der chemischen Variante kann das Interkalat auch gleichzeitig das Oxidationsmittel sein. Die Bildung von GIV geschieht in einem Potentialbereich von 0.4-1.4 V.^[9–11] Je nach Potential bilden sich GIV unterschiedlicher Stufe. Stufe 1 bedeutet, das Interkalat ist zwischen jeder Graphitschicht; bei Stufe 2 ist das Interkalat zwischen jeder zweiten Graphitschicht und so weiter.

Die definierte Stufenbildung ist eine beachtenswerte Besonderheit von GIV. Über die Halbwertsbreiten der Reflexe in Diffraktogrammen konnten makroskopische Kristallitgrößen bis zu 1000 Å ausgerechnet werden. Weiterhin wurden hochgeordnete GIV bis Stufe 11 beobachtet.^[12] Bei anderen Interkalationsverbindungen, wie beispielsweise Übergangsmetallchalkogeniden oder Schichtsilikaten, wird neben einer geordneten Wechsellagerung von zwei alternierenden Interkalatschichten (Reichweite 1^[13] mit $\omega_1 = \omega_2$;^[14] Äquivalent zu GIV Stufe 1) ausschließlich statistische Wechsellagerung beobachtet.

Hennig begründete die hohe Ordnung der GIV mit einer elektrostatischen Abstoßung gleichgeladener Teilchen und einer Minimierung der Madelung-Energie.^[15] Jedoch gibt es experimentelle und theoretische Beweise, dass die freien Ladungsträger an den direkt angrenzenden Graphitschichten (bindende Graphitschichten) zur Kompensation der

Ladung der Interkalatschicht, diese ebenfalls stark abschirmen.^[16–18] Dadurch kann es zu keiner weitreichenden elektrostatischen Abstoßung der Interkalatschichten kommen, besonders nicht bei GIV höherer Stufen. Noch dazu kann die Sandwich-Struktur, bestehend aus den zwei angrenzenden Graphitschichten (innere Graphitschichten) und der Interkalatschicht, in erster Näherung als elektrisch neutral angesehen werden, wodurch der Beitrag zur Madelung-Energie vernachlässigbar wird.

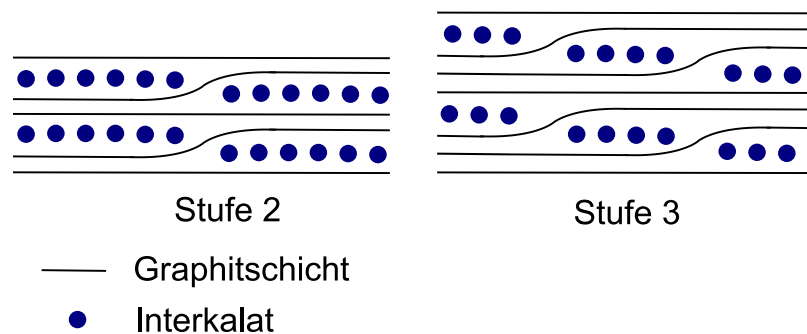
Hingegen wird bei der Interkalation nach dem *Young* Modell^[19,20] eine langwellige Ladungsdichtewelle mit einem maximalen Ladungstransfer bei der Initiation der Interkalation aufgebaut, wobei der Ladungstransfer mit zunehmender Interkalation abnimmt. Die lange Reichweite kommt seiner Meinung nach von einer Ladungsdichtewelle, die eine periodische Gitterverschiebung induziert. Dadurch besetzen die Interkalationen die punktuellen Ladungsmaxima der periodischen Ladungsdichtewelle.

Über Raman-Experimente konnte hingegen gezeigt werden, dass es mit steigender Interkalatkonzentration zu einer Verschiebung der E_{2g2} Schwingungsmode zu höheren Wellenzahlen kommt.^[12] Dies entspricht einer Kontraktion der Kohlenstoffbindungen und somit einer Versteifung der Graphitschichten. Deswegen kann angenommen werden, dass die weitreichenden Wechselwirkungen, welche die Ursache für die Stufenbildung sind, mit einer Minimierung der auftretenden Kristallspannungsenergie zusammenhängen. Dieses Spannungsmodell ist im Einklang mit der Beobachtung, dass dünne Proben leichter interkaliert werden können als Dickere. Über eine dichte Packung innerhalb der Interkalatschicht und einen größtmöglichen Abstand zueinander kann die Spannungsenergie des Systems minimiert werden. Jedoch muss die Kommensurabilität der Graphitschichten, sowohl der bindenden als auch der inneren Graphitschichten, beibehalten werden. Deswegen treten auch Verschiebungen bei den inneren Graphitschichten auf, womit die elastischen Wechselwirkungen weitreichend sind und die Spannungsenergie vom ganzen System aufgenommen wird.

Des Weiteren gibt es eine Hypothese von *Ubbelohde*, welche an die Hume-Rothery-Phasen angelehnt ist.^[21] Die Brillouin-Zone soll sich bei dem durch die Interkalation eingehenden Ladungstransfer so ändern, dass die verbleibenden Valenzelektronen des Graphits effektiv die neu entstandene Brillouin-Zone füllen. Durch Brillouin-Zonen-Effekte^[16,22,23] kann die Gesamtenergie der Elektronen des Systems minimiert werden.

Die Hypothesen zur Stufenbildung wurden in den 70er und 80er Jahren entwickelt. Danach versiegten die Anstrengungen zur Klärung, welche Rolle die elastischen und die elektrostatischen Wechselwirkungen in den Interkalationsreaktionen spielen.

Das idealisierte Bild der einphasigen Stufen entwickelte sich durch Röntgendiffraktometrie-Messungen, die üblicherweise über etwa 10^{18} Einheitszellen mitteln. Bei der Interkalation werden die Zwischenschichträume zwar gleichmäßig aber nicht kontinuierlich gefüllt. Noch dazu ist eine Stufenumwandlung von Stufe n zu Stufe $(n-1)$ bzw. $(n+1)$ nicht durch weitere Interkalation möglich. Dazu müssten vorher teilweise ganze Interkalatschichten deinterkalieren. *Daumas* und *Hérol*d entwickelten ein Modell wonach sich bei der gleichmäßigen Interkalation Inseln von Interkalaten bilden, womit so-



wohl die Stufenbildung als auch die –übergänge erklärt werden können (Abbildung 2).

Abbildung 2: *Daumas-Hérol* Modell der Stufenbildung

Safran und *Hamann* konnten durch Berechnungen von stressinduzierten Kräften zwischen zwei Interkalaten in Graphit die Hypothese der Inselbildung festigen.^[24] Sie zeigten, dass die Wechselwirkungen zwischen den Interkalaten im selben Zwischenschichtraum attraktiv sind während repulsive Kräfte zwischen Interkalaten in unterschiedlichen Zwischenschichten herrschen. So wird die Spannungsenergie im GIV um etwa 0.1 eV pro Interkalat durch die Inselbildung erniedrigt und die freie Energie wird durch die Bildung einer reinen Stufe im Gegensatz zu einer gemischt-stufigen Verbindung erniedrigt. Einen direkten Nachweis von *Daumas-Hérol*-Defekten lieferten *Thomas et al.* durch hochaufgelöste REM Bilder.^[25] Weiterhin konnte bei der elektrochemischen Interkalation von hydratisierten Kaliumionen in den Polytyp 2H-TaS₂ *in situ* über Quadrupol-Wechselwirkungen mit ¹⁸¹Ta radioaktiv-markiertem 2H-TaS₂^[26] und über Dilatometermessungen^[10] unter anderem eine kinetische Hemmung der Stufenübergänge gezeigt werden.

Erst bei einem Potential von 1.4 V bildet sich GIV Stufe 1, wobei ein ausreichend niedriger pKs der Säure Voraussetzung ist. So bilden sich in konzentrierten starken Säuren

(H_2SO_4) GIV Stufe 1, wohingegen in konzentrierten schwächeren Säuren (H_3PO_4), wenn überhaupt, nur höhere Stufen erreicht werden können.^[27,28] Ein weiterer essentieller Faktor ist die Konzentration der Säure. In einer 83 Vol.-% Schwefelsäure bildet sich, auch mit einem Überschuss an Oxidationsmittel, keine GIV Stufe 1, sondern ausschließlich die Stufe 2. In einer 63 Vol.-% Schwefelsäure geht die Oxidation nur bis zur Stufe 3 und bei Konzentrationen unter 50 Vol.-% kann keine GIV mehr nachgewiesen werden.^[27,29–32] GIV werden von Wasser reduziert, jedoch gibt es gewisse Schwellenwerte für Wasserkonzentrationen bis zu der GIV in definierten Stufen stabil sind.

Akzeptor-Verbindungen des Graphits werden in der Industrie vor allem für thermischen Expansion verwendet (siehe Appendix 7.2). Die GIV werden dazu schlagartig auf hohe Temperaturen (400°C - 1000°C) gebracht. Dadurch baut sich ein immenser Druck durch das Verdampfen des Interkalats auf, welcher die Graphitschichten fächerförmig auseinandertreibt. Die Expandate haben recht hohe BET-Oberflächen und können beispielsweise als Adsorbens verwendet werden. Außerdem lassen sich die Expandate wesentlich einfacher im Gegensatz zu Flockengraphit verarbeiten. Für die Anwendung beispielsweise als chemisch inerte Wärmetauscher werden sie wieder zu Platten gepresst.

3.3. Graphitoxid

Als Laborkuriosität wurde GO zuerst in der Humusforschung als Modellsubstanz verwendet.^[33,34] Für die Kolloidchemie war es eine wichtige Substanz, da bei GO erstmals die innerkristalline und osmotische Quellung gefunden wurde, welche danach auch an den Schichtsilikaten gezeigt werden konnte.^[35–37]

3.3.1. Vergleich der Herstellungsmethoden

Zur Darstellung von GO haben sich hauptsächlich drei Methoden etabliert. Sie wurden von *Brodie*, *Staudenmaier* und *Hummers/Offeman* entwickelt.^[4,38,39] Hier sollen aber nur die für diese Arbeit relevanten Methoden von *Brodie* und *Hummers/Offeman* betrachtet werden. Die Herstellungsmethoden werden unter harschen Bedingungen, starken Oxidationsmitteln und konzentrierten starken Säuren, durchgeführt.

Bei der *Brodie*-Methode (BGO) wird auf ein Gemenge von Graphit und KClO_3 vorsichtig unter Kühlung rauchende HNO_3 getropft, wobei sich eine tiefgrüne Verbindung bildet (vermutlich GIV Stufe 2-3), die nach mehrmaliger Oxidation pink erscheint. Nach der Aufreinigung mit Wasser wird ein hellbraunes GO erhalten.

Bei der *Hummers/Offeman* Methode (HGO) wird Graphit zusammen mit NaNO_3 in 85 Vol.-% H_2SO_4 dispergiert. Nach Bildung der stahlblauen GIV Stufe 1 wird mit KMnO_4 oxi-

diert. Bei dessen Zugabe wird die Suspension durch die Bildung von Mn_2O_7 tiefgrün. Nach der Zugabe von H_2O_2 , für die Überführung von unlöslichen Manganverbindungen in wasserlösliches Mn^{2+} , wird ein güldenes GO erhalten, das nach dem Waschen hell- bis dunkelbraun erscheint.

Interessanterweise bleibt das gebildete BGO stets aggregiert, erst durch die Zugabe von verdünnter NaOH delaminiert es spontan und behält seine hellbraune Farbe. Im Gegensatz dazu delaminiert HGO schon während der Reduzierung der Ionenstärke durch das Waschen. Versetzt man HGO mit verdünnter NaOH, wird es augenblicklich schwarz. Höchstwahrscheinlich wird dies durch Umlagerungsreaktionen von funktionellen Gruppen und einer Anhäufung von aromatischen Bereichen verursacht, wobei auch ein Kohlenstoffverlust mit einhergehen kann.^[40–42] Da dies bei BGO nicht so ausgeprägt ist, muss dies an der Zusammensetzung der Proben liegen. HGO hat zwar, im Gegensatz zu BGO, einen signifikanten Schwefelanteil, gebunden als Schwefelsäureester, jedoch ist nicht bekannt wie diese im Zusammenhang zu den Umlagerungsreaktionen stehen. Neben diesen augenscheinlichen Unterschieden wirken sich strukturelle Abweichungen vor allem auf die physikalischen Eigenschaften aus. So fand *Talyzin* in Quellungsversuchen für BGO kristallines Quellen mit Phasenumwandlungen von Ein- und Zweischichthydraten wohingegen bei HGO osmotisches Quellen beobachtet wurde.^[43–45]

3.3.2. Bildungsmechanismus

Der erste Schritt ist der Abzug von Elektronen aus dem Valenzband von Graphit. Erst nachdem sich eine GIV Stufe 1 gebildet hat, werden Sauerstoffgruppen eingebracht, wobei der Graphit nur formal oxidiert wird. Es werden keine Elektronen abgezogen, allein der Negativitätsunterschied von Kohlenstoff und Sauerstoff führt zu einer zum Sauerstoff polarisierten kovalenten Bindung und der Kohlenstoff erhält dadurch eine positive Formalladung. Im Prinzip werden die positiven Ladungen der GIVs durch positive Partialladungen fixiert. Dazu werden Oxidationsmittel mit einem Potential von mindestens 1.6 V benötigt, da sonst die GIV mit einem Potential von 1.6 V^[46] nicht oxidiert werden kann. Jedoch ist dies keine allgemeingültige Aussage, denn mit Peroxodischwefelsäure (2.0 V) oder auch Ozon (2.1 V) wird kein bzw. nur mit äußerst geringen Umsatz GO erhalten. Nach Böhm kommt es bei der Oxidation der GIV zu Graphitoxid nicht auf ein hohes Oxidationspotential an, sondern darauf, dass Sauerstoff in einer besonders aktiven Form frei wird. So verläuft die anodische Oxidation zu GO in Perchlorsäure weitgehend als in Schwefelsäure. Der 002 Reflex von G nach der anodischen Oxidation in Per-

chlorsäure ist, im Gegensatz zur Oxidation in Schwefelsäure, nicht mehr zu erkennen. Des Weiteren ist für die Bildung von GO ein bestimmter Wassergehalt in der Reaktionsmischung von Nöten. Bei Versuchen mit verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen stellte sich heraus, dass bei der Reaktion in 85 Vol.-% Schwefelsäure ausschließlich GO entsteht, wohingegen bei niedrigerer Konzentration kein GO gebildet wurde und bei höherer Konzentration neben GO noch G vorhanden war. Wahrscheinlich ist Wasser für die Bildung von GO essentiell. Bottomley *et al.*^[9] zogen die Möglichkeit einer Hydrolyse der GIV durch Wasser in Betracht, welche dann durch Protonen- und Valenzverlagerung ein erster, wesentlicher Schritt zu Bildung von GO ist (Abbildung 3).

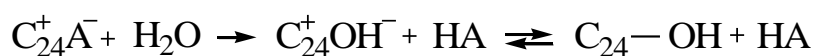


Abbildung 3: Reaktionsgleichung zu Hydrolyse einer GIV nach Bottomley *et al.*

Zwar sind die positiven Ladungen in der GIV delokalisiert, jedoch kann es möglich sein, dass über die Hydrolyse Hydroxylgruppen entstehen. In Folge der sp^3 -Hybridisierung wird das Graphitgitter an diesen Stellen gestört, wodurch sich in unmittelbarer Nähe weitere Sauerstoffe anlagern können.

3.3.3. Struktur

Seit der ersten Synthese von GO im Jahre 1859 durch *Brodie* wurden mithilfe einer Vielzahl an spektroskopischen und diffraktometrischen Methoden, Nachweisreaktionen und NMR-Experimenten, Hinweise auf die strukturellen Merkmale dieser nicht-stöchiometrischen Substanz gesammelt und damit verschiedene Modelle ausgearbeitet. Jedoch ist die Struktur bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Die meist akzeptierten Modelle wurden von *Lerf-Klinowski* und von *Szabó-Dékány* vorgeschlagen.^[47,48] Wahrscheinlich liegen die Widersprüche der jeweiligen Modelle in der unterschiedlichen Herstellungsweise der GO Proben. *Lerf-Klinowski* verwendeten HGO wohingegen *Szabó-Dékány* ihre Untersuchungen an BGO machten. *Lerf-Klinowski* identifizierten über NMR-Experimente zwei unterschiedliche Bereiche im GO. Neben nicht-oxidierten, sp^2 -hybridisierten Bereichen (aromatische Bereiche und isolierte Doppelbindungen) gibt es oxidierte, sp^3 -hybridisierte Bereiche mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen (siehe Abbildung 4). Ein Großteil dieser Gruppen sind tertiäre Alkohole und 1,2-Ether (Epoxide) auf der Basalfläche und Carbonsäuregruppen an den Schichträndern. Je nach Hybridisierungszustand weist die Struktur planare und gefaltete Anteile auf. So sorgen die aromatischen Einheiten, Doppelbindungen und Epoxide für ein nahezu flaches Kohlen-

stoffgitter, während die Kohlenstoffatome mit Hydroxyl-Gruppen in einer leicht verzerrten tetraedrischen Konfiguration vorliegen, was zu einer Wellung der Schichten führt. Die funktionellen Gruppen sind ungeordnet verteilt und liegen ober- und unterhalb des Kohlenstoffgerüsts. Nur kann mit diesem Modell nicht die Acidität und sehr hohe Kationenaustauschkapazität erklärt werden, da der pKs von tertiären Alkohol-Gruppen bei etwa 15 liegt und die Carbonsäuregruppen nur einen schwindend geringen Anteil haben. Doch konnte über eine Extraktionsmethode^[49] und über thermogravimetrische Messungen^[50] gezeigt werden, dass ein signifikanter Anteil (1.3 mmol/g) an Schwefelsäureestergruppen mit einem pKs<1 vorhanden ist. Dadurch lässt sich das Modell von *Lerf-Klinowski* entsprechend erweitern (Abbildung 4).

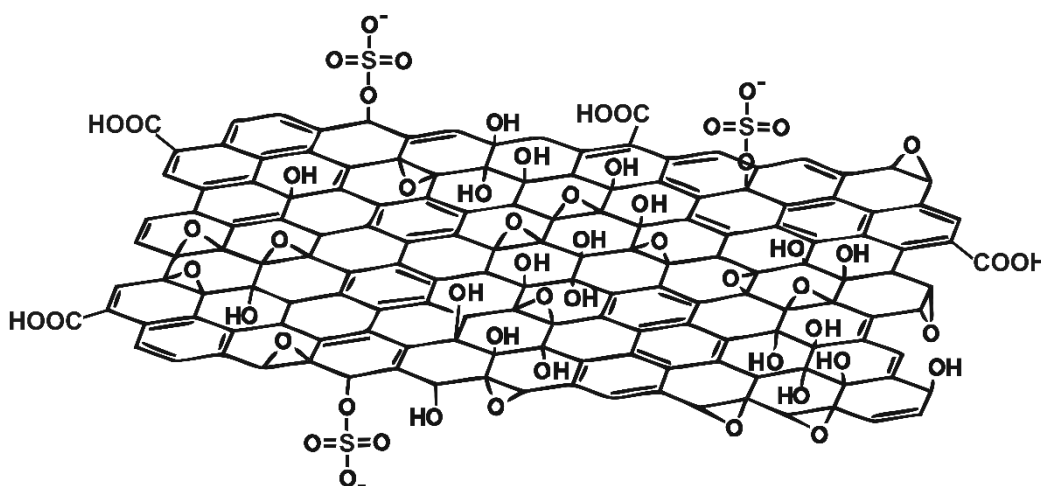


Abbildung 4: *Lerf-Klinowski* Modell mit zusätzlichen Schwefelsäureester-Gruppen.

Szabó-Dékány versuchten ebenfalls die Acidität von GO zu erklären. Über Titrationsexperimente und IR-Spektroskopie wiesen sie neben Hydrox- und Ethergruppen auch Keto- und Phenolgruppen nach. Ihr Modell lehnten sie an *Scholz-Böhm* und *Ruess* an, welches aus Bereichen mit trans-verknüpften Cyclohexan-Einheiten in Sesselkonfiguration und aus Bereichen mit einer bandartigen Anordnung von Chinon- und Phenolgruppen besteht (Abbildung 5).

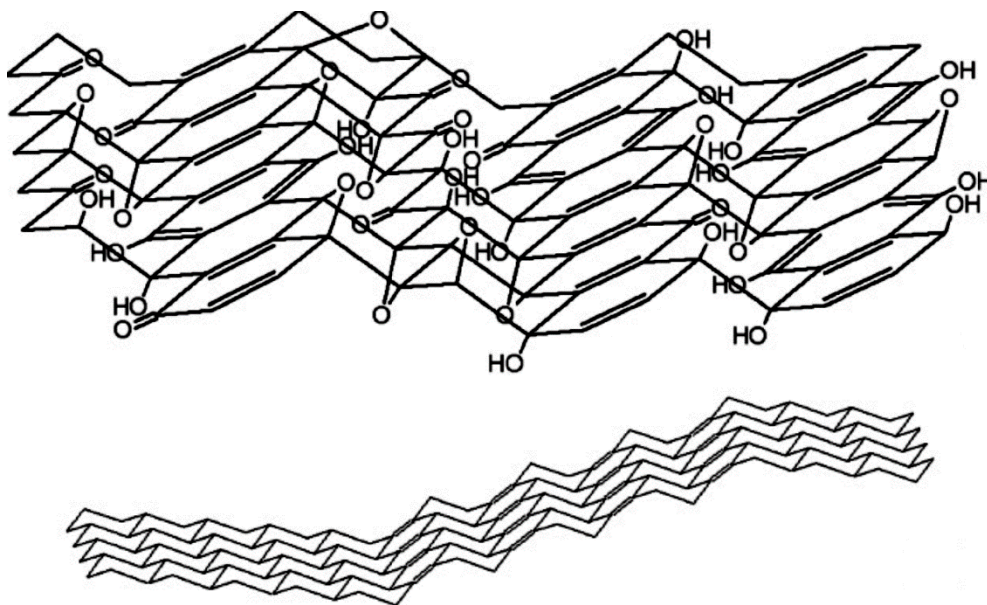


Abbildung 5: Szabó-Dékány Modell.

Sowohl der Gehalt als auch die Art der verschiedenen funktionellen Gruppen ist abhängig vom Oxidationsfortschritt. Beispielsweise können mit zunehmendem Oxidationsfortschritt Hydroxylgruppen und 1,3-Ether zu Ketonen oxidiert werden oder Doppelbindungen zu Epoxiden oder vicinalen Diolen oxidiert werden. Durch einen relativ hohen Anteil an phenolischen Gruppen konnten sie die Acidität und auch die stark pH-abhängige Kationenaustauschkapazität erklären.

Sehr wahrscheinlich haben beide Modelle für sich ihre Gültigkeit und es muss darauf geachtet werden nach welcher Methode das GO hergestellt wurde, damit eine entsprechende Zuordnung der Modelle gemacht werden kann. Das *Lerf-Klinowski* Modell erklärt viele Eigenschaften von HGO, besonders die osmotische Quellung und Delaminierung selbst bei niedrigen pH-Werten. Entsprechend passt das Modell von *Szabó-Dékány* zu der Beobachtung, dass BGO erst durch Deprotonierung der phenolischen Gruppen mit verdünnter NaOH zur Delaminierung gebracht werden muss.

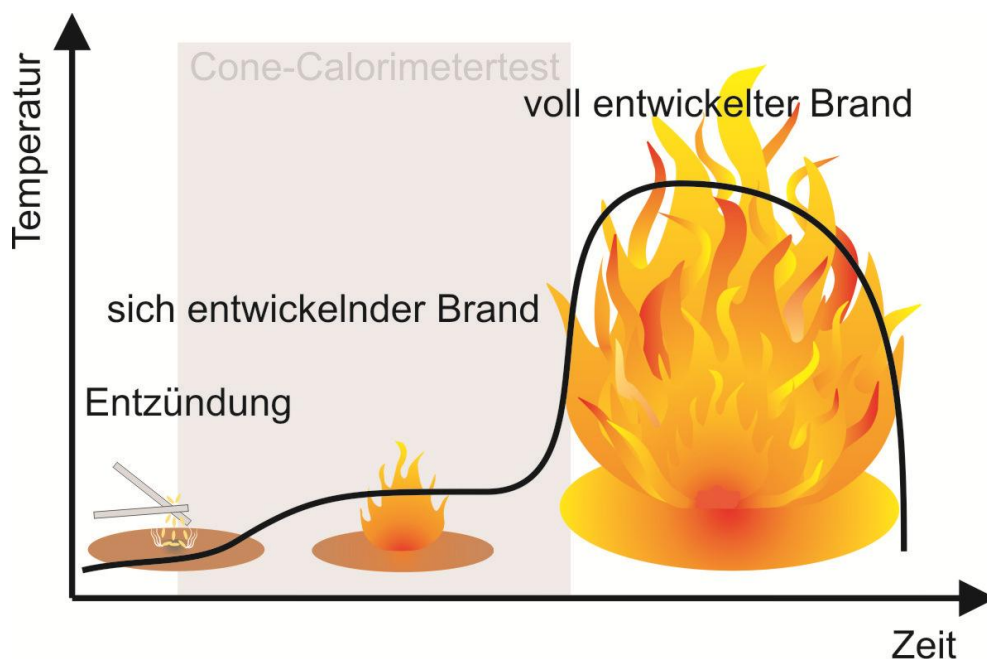
3.4. Flammschutz

Werkstoffe aus Polymeren spielen in unserem Alltag eine bedeutende Rolle. Aufgrund ihres geringen Eigengewichts und einfachen Verarbeitung ergeben sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So sind die meisten Matratzen aus Polyurethanschäumen und viele Laptop-Gehäuse teilweise oder vollständig aus Polycarbonat. Die Problematik besteht in der leichten Entflammbarkeit dieser Polymere. Die Mehrzahl an Bränden im Haushalt entstehen durch Zündquellen wie Zigaretten und Kurzschlüsse und breiten sich dann schnell auf weitere brennbare Gegenstände aus. Da die verwendeten Polymere

nicht den Sicherheitsnormen entsprechen, werden Kompositmaterialien durch Beimengen von kostengünstigen Füllstoffen wie Hydrargillit (Aluminiumtrihydroxid) hergestellt, sodass sie den Flamschutzrichtlinien genügen.

3.4.1. Entstehung eines Feuers

Für die Entwicklung von verbesserten Flamschuttmitteln ist eine Analyse der Brandentwicklung notwendig. Generell wird für die Entstehung eines Feuers ein Brennstoff, eine Sauerstoffquelle und Energie benötigt. Der Brandverlauf lässt sich dann in drei Phasen einteilen: die Entzündung, die Brandentwicklung und der vollentwickelte Brand



(Abbildung 6).^[51]

Abbildung 6: Die drei Brandphasen.

Die Entzündungsphase beginnt mit einer Zersetzung des Brennstoffs durch eine externe Zündquelle (Funke, Flamme, Zigarette usw.) und der Bildung brennbarer Zersetzungs-gase. Bei einem optimalen Luft-Gas-Gemisch zündet es und entfacht den Brennstoff. Die Zündtemperaturen liegen im Bereich von 300-400 °C, wobei eine Wärmerückkopplung erfolgt, die die Zersetzung in brennbare Gase und somit den Brand vorantreibt. Die Temperatur steigt auf bis zu 600 °C und es herrschen Oberflächenenergiebelastungen von 20-60 kW/m² vor. Durch die bestehende Wärmestrahlung beginnt sich der gesamte Brennstoff zu zersetzen, wodurch die Konzentration an brennbarem Gas stark ansteigt.

Der Übergang zum vollentwickelten Brand erfolgt über eine explosionsartige Zündung dieser relativ großen Gasmengen. Hierbei erreicht die Temperatur weit über 600°C und der Wärmefluss steigt deutlich über 50 kW/m².

3.4.2. Wirkungsweise von Flammschutzmitteln

Aufgrund dieser verschiedenen Phasen und entsprechend verschiedenen äußeren Einflüssen auf das Material muss im Vorfeld abgeschätzt werden, in welchen Bereichen eines Brandes ein Flammschutzmittel aktiv werden soll bzw. kann. Das Wirkpotential von Flammschutzmitteln liegt vor allem in der Entzündungs- und Brandentwicklungsphase, wobei es chemische oder physikalische Wirkmechanismen gibt. Die chemische Wirkweise beruht auf der Bildung von beispielsweise Halogen- oder Phosphorradikalen, welche durch Rekombination mit Radikalen aus dem Verbrennungsprozeß die Radikalkettenreaktion abbrechen.^[52,53] Zu den physikalischen Mechanismen gehört das Kühlen durch endothermen Abbau des Flammschutzmittels wodurch auch meist eine Verdünnung der brennbaren Gase mit einhergeht.^[54,55] Bei schichtförmigen Füllstoffen kann es zudem zur Ausbildung einer Schutzschicht kommen, die sowohl die Wärmerückkopplung als auch den Stofftransport reduziert. Intumeszente Flammschutzmittel wirken durch eine Kombination mehrerer physikalischer Mechanismen.^[56,57]

3.5. Kontrollierte Faltenbildung

Falten oder auch die Faltenbildung sind allgegenwärtig, sei es die Haut, Vorhänge oder auch Gebirge, es ist ein häufig beobachtetes Phänomen im Alltag. Der Mechanismus basiert auf einer durch Belastung erzeugten Instabilität, ähnlich dem Knicken einer elastischen Säule unter Kompression (Euler Instabilität; Eulersche Knickfälle). Bei einem steifen Film, der fest mit der Oberfläche eines weichen Substrats verbunden ist, ist diese Instabilität jedoch eingeschränkt. Die Euler Instabilität ist das Ergebnis aus der Balance zwischen der Energie, die aufgebracht werden muss um den steifen Film zu biegen und der Energie zur Verformung des weichen Substrats. Dabei existiert eine kritische Wellenlänge zur Minimierung der Gesamtspannungsenergie des Systems. Diese kritische Wellenlänge hängt von den Materialeigenschaften des Films als auch des Substrats ab. Mit der Voraussetzung einer idealen Adhäsion und einer sinusoidalen Wellenform kann die kritische Wellenlänge λ_c folgendermaßen beschrieben werden:

$$\lambda_c = 2\pi h \left[\frac{(1-\nu_s^2)E_f}{3(1-\nu_f^2)E_s} \right]^{1/3} \quad (1)$$

mit der Filmdicke h , des Poisson Verhältnis ν (s: Substrat; f: Film) und den Elastizitätsmoduln E . Um überhaupt Falten von einem Film auf einem vorgespannten elastischen Substrat bilden zu können, bedarf es einer kritischen Spannung ε_c , die innerhalb des linear-elastischen Bereichs des Elastomers liegen muss:

$$\varepsilon_c = -\frac{1}{4} \left[\frac{3(1-\nu_f^2)E_s}{(1-\nu_s^2)E_f} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

Wird Gleichung (1) nach E_f umgeformt, kann man sehen, dass durch eine Messung der Wellenlänge der Faltung der Elastizitätsmodul des Films berechnet werden kann.

4. Synopsis

4.1. Gasphasen Herstellung von SO₃-Graphit: Austausch des Gastmoleküls und Exfolierung

Graphitinterkalationsverbindungen (GIV) gewinnen momentan wieder stark an Interesse, da allgemein angenommen wird, über Interkalation erhöhe sich die Scherlabilität mit zunehmendem Schichtabstand. Dadurch würde eine Exfolierung erleichtert, die zu einer anisotropen top-down Produktion von Graphen führe.^[58-61] Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde ein Optimierungsplan für die Herstellung und anschließende Exfolierung einer GIV aufgestellt. Bei der nass-chemischen Herstellung der GIV in einem Überschuss einer starken Brønsted-Säure und einem starken Oxidationsmittel können Defekte durch Überoxidation die herausragenden physikalischen Eigenschaften des später entstandenen Graphens beeinträchtigen. Noch dazu wäre der Säureüberschuss für eine eventuelle technische Herstellung nicht wünschenswert. Starke Lewis-Säuren, wie FeCl₃ oder SO₃, lassen sich hingegen nicht-oxidativ über die Gasphase interkalieren.^[59] Bei der Exfolierung ist es nicht nur wichtig eine maximale Schwächung der attraktiven Kräfte zu erreichen, sondern auch die exfolierten Plättchen in einem Suspensionsmedium, idealerweise mit einer niedrigen Oberflächenenergie, elektrostatisch oder sterisch zu stabilisieren. Literaturbekannte geeignete Suspensionsmittel, wie *N*-Methyl-2-Pyrrolidon oder *N,N*-Dimethylformamid,^[62,63] sind wegen ihrer Toxizität und hohen Siedepunkte für technische Anwendungen ohne Bedeutung. Des Weiteren müssen die Suspensionsmittel wasserfrei und oxidationsstabil sein, da GIV selbst Oxidationsmittel sind und sie sonst reduziert würden, was eine Deinterkalation zur Folge hätte.^[64] Noch dazu würden durch Spuren von Wasser Defekte in das Gitter eingebracht.^[65] Die sterische Stabilisierung und die Oberflächenspannung kann noch dazu durch Tenside verbessert werden. Dabei wären interkalierende Tenside vorteilhaft, die auch die innere Oberfläche aktivieren.

Deshalb wurde eine GIV mit SO₃ synthetisiert und die mechanische Exfolierung in dem niedrigsiedenden Suspensionsmedium Trifluoressigsäure getestet. Daneben wurde SO₃ durch das Tensid Perfluorbutansulfonsäure ausgetauscht, wodurch der Zwischenschichtabstand signifikant erhöht werden konnte.

Über XRD konnte nachgewiesen werden, dass die Gasphasenreaktion von SO₃ mit Graphit überraschenderweise zur Interkalation einer SO₃-Doppelschicht mit einer Schichtabstandserhöhung von 3.3 Å auf 11.1 Å führte. SO₃-Graphit wurde dabei atomeffizient

als einphasiges Produkt erhalten und musste somit nicht aufgereinigt werden. Durch den Austausch von SO_3 mit dem Tensid Perfluorbutansulfonsäure konnte der Schichtabstand auf 16.8 Å geweitet werden und blieben auch in Suspension erhalten. Über Raman-Spektroskopie konnte zudem nachgewiesen werden, dass SO_3 -Graphit defektfrei geblieben ist.

Eine Ultraschall-Behandlung zur mechanischen Exfolierung zerbrach überwiegend die Plättchen, wie in AFM Aufnahmen zu sehen war. Ein Rotor-Stator-Mixer, der hohe Scherkräfte erzeugt, exfolierte die Plättchen zwar sanfter, doch gab es immer noch eine große Anzahl von sehr kleinen Teilchen. Der Anteil an großen delaminierten Plättchen lag weit unter 1 Gew.-%.

Allein die Erhöhung des Schichtabstands liefert daher offensichtlich keinen technisch attraktiven Weg zur Exfolierung und damit zur Herstellung von Graphen.

4.2. Graphenoxid: Verbindung oder Materialklasse?

Zwar ist Graphenoxid (GO) seit über 150 Jahren bekannt, doch ist die Struktur noch immer ungeklärt, da es eine heterogene Verbindung mit stets unterschiedlichen Anteilen und Arten der funktionellen Gruppen ist. Außerdem wurden die Experimente zu den vorgeschlagenen Strukturmodellen jeweils mit GO Proben gemacht, die über unterschiedliche Synthesemethoden hergestellt wurden.^[47,48,66–68] Bei den drei etablierten Methoden nach Brodie (BGO), Staudenmaier und Hummers/Offeman (HGO) werden harsche Bedingungen (konzentrierte starke Säuren und starke Oxidationsmittel) für die Oxidation von Graphit angewandt.^[4,38,39] Auf Grund des heterogenen Charakters der Oxidation und der Tatsache, dass während der Reaktion ein elektrischer Leiter (Graphit) zu einem Isolator (GO) wird, sind lokale Konzentrationsgradienten der Reaktanden dem Prozess eigen. Folglich variieren die Art, Anzahl und Verteilung der funktionellen Gruppen auf den Plättchen und sind darüber hinaus stark von der Reaktionskinetik und der verwendeten Reaktanden abhängig.

In diesem Projekt sollten die Unterschiede von GO Proben herausgestellt werden, die in unterschiedlichen Laboratorien und über verschiedene Herstellungsverfahren synthetisiert wurden. Dafür wurde eine Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften (in-plane Modul) von Nanoplättchen mit hoher Ortsauflösung über eine einfache kontrollierte Faltenbildungstechnik verwendet.^[69] Da der in-plane Modul von Graphen ($\sim 1000 \text{ GPa}$ ^[70,71]) drastisch durch die Oxidation zu GO (230 GPa ^[69]) fällt, ist er anscheinend ein Parameter, der äußerst sensitiv strukturelle Unterschiede

anzeigt. Die Änderungen des in-plane Moduls geben deswegen den Rehybridisierungsgrad der Kohlenstoffbindungen von sp^2 zu sp^3 und Gitterdefekte durch Überoxidation wieder. Außerdem wurde ein Funktionalisierungsgrad über die Integrale der entfalteten Peaks in den ^{13}C Festkörper-NMR Spektren ermittelt. Da in den in-plane Modul sowohl Funktionalisierung als auch Defekte eingehen und über NMR Spektroskopie allein die Funktionalisierung bestimmt wird, kann über die Kombination beider Charakterisierungsmethoden eine Aussage über Defekte einer Probe gemacht werden.

Sowohl die in-plane Moduln von GO-Proben einer Herstellungsmethode als auch die von Proben zwischen verschiedenen Herstellungsmethoden unterschieden sich deutlich. Bei den progressiv oxidierten BGO-Proben zeigte sich mit zunehmendem Funktionalisierungsgrad von 59% auf 68% eine stetige Abnahme des in-plane Moduls von 600 GPa bis auf 290 GPa. Die in-plane Moduln der HGO-Proben waren durchweg kleiner als die der BGO-Proben. Offenbar ist die Oxidation von Graphit mit der Ein-Schritt-Hummers/Offeman-Methode weitergehend als mit der Brodie-Methode, was mit einer höheren Konzentration an Oxidationsmittel erklärt werden kann. Dabei geht sowohl Überfunktionalisierung als auch Überoxidation mit einher. Die konsistent schmalere Halbwertsbreiten der Peaks in den ^{13}C Festkörper-NMR Spektren von BGO im Vergleich zu HGO deuten noch dazu auf homogenere Domänen der funktionellen Gruppen von BGO hin.

Da die zugrundeliegenden Heterogenitäten in der Struktur von GO dem Oxidationsprozess inhärent sind, kann kein einphasiges GO hergestellt werden. Daher sollte GO weniger als eine Verbindung, sondern eher als eine Materialklasse angesehen werden.

4.3. Effiziente, skalierbare Aufreinigung von Graphenoxid in einem Schritt

Für die Materialwissenschaft ist GO besonders wegen seiner mechanischen und thermischen Eigenschaften als Füllstoff mit einem sehr großen Aspektverhältnis für Polymer-nanokomposite interessant. Zudem stellt GO die Vorstufe zur, bis dato einzigen, Massenproduktion für Graphen dar. Jedoch erfordern alle etablierten Herstellungsverfahren (Brodie, Staudenmaier, Hummers/Offeman)^[4,38,39] für GO eine äußerst zeitintensive Aufreinigung von einem Überschuss an Reaktanden und ionischen Nebenprodukten aus der Interkalation und Oxidation. Die Reduktion der Ionenstärke ist unabdingbar für die Delaminierung von Graphitoxid zu GO über die osmotische Quellung der Zwischenschichtkationen. Dazu wird normalerweise sehr oft und über viele Tage mit verdünnter HCl und

Wasser gewaschen oder wochenlang dialysiert. Dieser langwierige Prozess, bei dem große Mengen an Waschwasser anfallen, wird dadurch zur Engstelle für eine Massenproduktion von GO. Außerdem wird für eine optimale Effizienz bei Polymernanokompositen die Anpassung der Oberflächenenergien von hydrophober Matrix und Füllstoff notwendig. Eine reversible und im Wässrigen durchführbare Hydrophobisierung gelingt über eine Kationenaustauschreaktion von internen und externen Kationen mit langkettigen Alkylammoniumsalzen oder Alkylaminen.^[72–75]

Aufgrund dessen wurde eine Extraktionsmethode für hydrophobisiertes GO entwickelt, die eine simultane Aufreinigung beinhaltet. Dazu wird GO mit Hilfe einer ethanolischen Lösung von 1-Dodecylamin direkt aus dem Oxidationsgemisch in Diethylether extrahiert. Da die Extraktion selektiv für das organisch-modifizierte GO (GO12AM) ist, wird es gleichzeitig von Nebenprodukten der Oxidation gereinigt. Die elementaranalytischen Daten zeigten eine ausgesprochen hohe Reinheit, vergleichbar mit dialysiertem GO. GO12AM lässt sich in einer Vielzahl von organischen Lösemitteln mit dem Hansen-Löslichkeitsparameter δ_p im Bereich von 3 bis 18 dispergieren. Über AFM Messungen konnte zudem gezeigt werden, dass GO12AM sogar delaminiert vorliegt. Diese Extraktionsmethode verkürzt die Zeit für die Herstellung großer Mengen an hochreinem, delaminiertem GO12AM von einigen Wochen auf etwa 10 Minuten. Damit ermöglicht dieser einfache Ein-Schritt-Prozess eine technisch attraktive Massenproduktion von organophilisiertem GO, welche darüber hinaus auch umweltfreundlicher ist.

4.4. Die Kombination von gemischtvalenten Hydroxiden und Graphenoxid als verbessertes Flammenschutzmittel

Flammenschutzmittel (FSM) sind ein wesentlicher Teil von Polymerformulierungen geworden, um die Probleme mit der Entflammbarkeit von Polymeren zu umgehen. Dabei finden in der Industrie vor allem Aluminiumtrihydroxid (ATH) und halogenierte FSM Anwendung. Jedoch wird bei ATH ein hoher Feststoffanteil (bis zu 65 Gew.-%) benötigt, um eine ausreichende FlammSchutzwirkung zu erreichen. Dies wiederum beeinträchtigt die physikalischen Eigenschaften der Polymermatrix erheblich. Halogenierte FSM hingegen könnten bald aus Umweltschutzgründen verboten werden.^[76,77] Deshalb besteht ein erhöhter Bedarf an Halogen-freien, neuartigen FSM. Dazu wird bereits intensiv an anorganischen Schichtverbindungen, wie Schichtsilikaten, gemischtvalenten Hydroxiden (LDH) und Graphit-basierten Verbindungen (z.B. Graphenoxid (GO), expandierter Graphit) geforscht.^[78–84] Dabei konnte bereits gezeigt werden, dass das Aspektverhältnis α

(Verhältnis von Partikeldurchmesser zu -dicke) und die Qualität der Suspension entscheidend für die Effizienz des FSM sind.^[79,80,85–87] Für optimale Ergebnisse muss die spezifischen Grenzfläche zwischen Nanofüllstoff und Polymermatrix maximiert werden. Eine Organophilierung des Nanofüllstoffs über eine Oberflächenmodifikation minimiert dazu dessen Oberflächenspannung. Die Effizienz der Nanofüllstoffe hängt von Faktoren wie i) der Kühlung durch endothermen Abbau, ii) der katalytischen Bildung einer Schutzschicht, iii) der Verstärkung der Schutzschicht und iv) der Erhöhung der Viskosität und Schmelztemperatur des Komposits ab.

In dieser Arbeit wurden die zwei Nanofüllstoffe LDH und GO in einer Polystyrol (PS)-Matrix kombiniert, um mögliche Synergieeffekte der Flammschutzmittel bei den Flamm-schutztests zu untersuchen. Die Polymernanokomposite wurden über Lösungsmischung (engl. solution blending) hergestellt und für ein optimales Dispergieren mit einem Dreiwalzwerk verarbeitet. Dabei lag die Herausforderung darin, zwei Nanofüllstoffe mit entgegengesetzter Ladung zu mischen, ohne dass sie aggregieren. LDH mit einem großen α wurde über die Harnstoff-Hydrolyse Methode synthetisiert. Für eine stabile Dispersion in THF und eine verbesserte Kompatibilität mit PS wurde die Oberfläche mit 3,4-Dihydroxybenzophenon modifiziert. Oberflächenmodifiziertes GO wurde über die Extraktionsmethode aus dem vorherigen Kapitel hergestellt und in THF redispersiert. Über eine Sedimentationskinetikk-messung einer Mischung beider Suspensionen konnte eine unverändert gute Stabilität nachgewiesen werden. Zudem entsprach die Partikelgrößenverteilung beider modifizierten Nanofüllstoffe in PS einer Überlagerung der Maxima, die auch bei wässrigen Suspensionen der unmodifizierten Nanofüllstoffe gefunden wurde. Damit konnte in dieser Arbeit eine effiziente Oberflächenmodifikation entwickelt werden, wodurch sich eine hohe Dispersionsqualität ergab.

Cone Calorimeter Tests eines Polymernanokomposits mit einem sehr geringen Füllstoffgehalt von insgesamt 5.5 Gew.-% (5 Gew.-% LDH, 0.5 Gew.-% GO) ließen eine signifikante Reduktion des Maximums der Wärmefreisetzungsrate von 47 % erkennen. Am interessantesten dabei ist, dass die Wärmefreisetzungsrate nach der Bildung einer Schutzschicht noch einmal drastisch um weitere 30 % abfällt, wodurch die Abbrennzeit um 154 % verlängert wird. Dies konnte bei den Tests für die einzelnen Nanofüllstoffe nicht beobachtet werden. Eine Hypothese für die Erklärung dieses deutlichen Unterschieds basiert auf einer während der Pyrolyse ausgelösten Heterokoagulation der Nanoadditive. Durch die Zersetzung der Oberflächenmodifikatoren zu Beginn der Pyrolyse wird das Oberflächenpotential von GO wieder negativ. Über Konvektionsströmungen und be-

schleunigt durch elektrostatische Anziehung der (nun wieder) entgegengesetzt geladenen Nanofüllstoffe könnte sich dann eine Art „Proto-Schutzschicht“ in der PS-Schmelze bilden. Solche bandartigen Aggregate würden die effektive laterale Ausdehnung der Füllstoffe erhöhen. Dies würde für eine vollständigere und mechanisch stabile Abdeckung der Probenoberfläche sorgen, was wiederum eine verbesserte Gasbarriere der Schutzschicht erwarten ließe.

5. Verwendete Literatur

- [1] K. Schmotz, *Vorträge Des 29. Niederbayerischen Archäologentages*, VML Verlag Marie Leidorf, **2011**.
- [2] H. Weger, *Der Graphit Und Seine Wichtigsten Anwendungen*, Lüderitz, Berlin, **1872**.
- [3] C. Schafhäutl, *J. Prakt. Chem.* **1840**, 21, 129–157.
- [4] B. C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1855**, 45, 351–353.
- [5] R. Schöllhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 983–1003.
- [6] I. L. Spain, A. R. Ubbelohde, D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1964**, 920.
- [7] R. Grémion, F. Tombrel, J. Maire, J. Méring, *Comptes rendus l'Académie des Sci.* **1965**, 260, 1402.
- [8] M.-C. Robert-Picard, M. Oberlin, J. Méring, *Comptes rendus l'Académie des Sci.* **1968**, 266, 1043.
- [9] M. J. Bottomley, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde, D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5674.
- [10] W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1385–1392.
- [11] V. S. Leshin, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, *Inorg. Mater.* **2004**, 40, 649–655.
- [12] C. Underhill, S. Y. Leung, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Solid State Commun.* **1979**, 29, 769–774.
- [13] H. Jagodzinski, *Acta Crystallogr.* **1949**, 2, 201–207.
- [14] M. Stöter, B. Biersack, N. Reimer, M. Herling, N. Stock, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5412–5419.
- [15] M. L. Dzurus, G. R. Hennig, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1051–1054.
- [16] I. L. Spain, D. J. Nagel, *Mater. Sci. Eng.* **1977**, 31, 183–193.
- [17] L. Pietronero, S. Strässler, H. R. Zeller, M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 763–767.
- [18] F. Batallan, J. Bok, I. Rosenman, J. Melin, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, 41, 330–332.
- [19] D. A. Young, *Carbon* **1977**, 15, 373–377.
- [20] J. D. Hibbs, D. A. Young, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 53, 361–365.
- [21] A. R. Ubbelohde, G. S. Parry, D. Nixon, *Nature* **1965**, 206, 1352–1354.
- [22] L. B. Ebert, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1976**, 6, 181–211.
- [23] J. E. Fischer, *Phys. B+C* **1980**, 99, 383–394.
- [24] S. A. Safran, D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, 42, 1410–1413.
- [25] J. M. Thomas, G. R. Millward, R. F. Schlögl, H. P. Boehm, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 671–676.

- [26] T. Butz, A. Lerf, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, *19*, 496–520.
- [27] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *238*, 1–50.
- [28] N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, A. V. Nikitin, O. N. Shornikova, V. V. Avdeev, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 584–590.
- [29] W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1959**, *1*, 223–266.
- [30] M. Inagaki, N. Iwashita, E. Kouno, *Carbon* **1990**, *28*, 49–55.
- [31] N. Iwashita, M. Inagaki, *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, 1412–1422.
- [32] V. V. Avdeev, O. A. Tverezovskaya, N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, A. I. Finaenov, *Inorg. Mater.* **2000**, *36*, 214–218.
- [33] H. Hamdi, *Kolloid-Beihefte* **1942**, *54*, 554–634.
- [34] H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1930**, *190*, 145–160.
- [35] U. Hofmann, A. Frenzel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, *63*, 1248–1262.
- [36] U. Hofmann, *Kolloid-Z.* **1932**, *61*, 297–304.
- [37] A. Weiss, U. Hofmann, *Z. Naturforsch. B* **1951**, *6*, 405–409.
- [38] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481–1487.
- [39] J. William S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [40] A. Clauss, R. Plass, H. P. Böhm, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *291*, 205–220.
- [41] H. P. Böhm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, in *Proc. Fifth Conf. Carbon*, Elsevier, **1962**, pp. 73–80.
- [42] A. M. Dimiev, L. B. Alemany, J. M. Tour, *ACS Nano* **2013**, *7*, 576–588.
- [43] S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, A. V. Talyzin, *Carbon* **2013**, *52*, 171–180.
- [44] A. V. Talyzin, A. Klechikov, M. Korobov, A. T. Rebrikova, N. V. Avramenko, M. F. Gholami, N. Severin, J. P. Rabe, *Nanoscale* **2015**, *7*, 12625–12630.
- [45] M. V. Korobov, A. V. Talyzin, A. T. Rebrikova, E. A. Shilayeva, N. V. Avramenko, A. N. Gagarin, N. B. Ferapontov, *Carbon* **2016**, *102*, 297–303.
- [46] H. P. Böhm, M. Eckel, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *353*, 236–242.
- [47] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4477–4482.
- [48] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2740–2749.
- [49] P. Feicht, D. A. Kunz, A. Lerf, J. Breu, *Carbon* **2014**, *80*, 229–234.
- [50] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, A. Hirsch, *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19*, 9490–9496.
- [51] B. Schartel, T. R. Hull, *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327–354.

- [52] G. Grause, D. Karakita, J. Ishibashi, T. Kameda, T. Bhaskar, T. Yoshioka, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 306–315.
- [53] S. H. Mansour, J. N. Asaad, S. L. Abd-El-Messieh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1356–1365.
- [54] E. N. Kalali, S. De Juan, X. Wang, S. Nie, R. Wang, D.-Y. Wang, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *121*, 619–626.
- [55] K. Lu, L. Ye, Q. Liang, Y. Li, *Polym. Compos.* **2015**, *36*, 1258–1265.
- [56] S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, M. Rochery, *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 499–511.
- [57] E. D. Weil, V. Choudhary, *J. Fire Sci.* **1995**, *13*, 104–126.
- [58] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 538–542.
- [59] W. Zhao, P. H. Tan, J. Liu, A. C. Ferrari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5941–5946.
- [60] N. I. Kovtyukhova, Y. Wang, A. Berkdemir, R. Cruz-Silva, M. Terrones, V. H. Crespi, T. E. Mallouk, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 957–63.
- [61] F. Cataldo, F. Valentini, V. Cherubini, O. Ursini, G. Angelini, *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures* **2012**, *20*, 152–162.
- [62] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, et al., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 563–568.
- [63] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. a Ponomarenko, S. V Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, et al., *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1704–8.
- [64] T. Butz, A. Lerf, J. O. Besenhard, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, 556–587.
- [65] S. Eigler, *Chem. Commun. (Cambridge, England)* **2015**, *51*, 3162–5.
- [66] U. Hofmann, A. Frenzel, E. Csalán, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *510*, 1–41.
- [67] G. Ruess, *Monatshefte für Chemie* **1947**, *76*, 381–417.
- [68] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, *Carbon* **1988**, *26*, 357–361.
- [69] D. A. Kunz, P. Feicht, S. Gödrich, H. Thurn, G. Papastavrou, A. Fery, J. Breu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1337–1341.
- [70] O. L. Blakslee, *J. Appl. Phys.* **1970**, *41*, 3373.
- [71] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385–388.
- [72] F. ARAGÓN, J. CANO RUIZ, D. M. C. MACEWAN, *Nature* **1959**, *183*, 740–741.
- [73] A. Weiss, I. Dékány, R. Krüger-Grasser, *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 570–576.
- [74] Y. Matsuo, T. Miyabe, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon* **2007**, *45*, 1005–1012.

- [75] Y. Liang, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1679–1683.
- [76] L. S. Birnbaum, D. F. Staskal, *Environ. Heal. Perspect.* **2004**, *112*, 9–17.
- [77] R. J. Law, D. Herzke, S. Harrad, S. Morris, P. Bersuder, C. R. Allchin, *Chemosphere* **2008**, *73*, 223–241.
- [78] B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Schartel, *Polym. Degrad. Stab.* **2013**, *98*, 1495–1505.
- [79] M. R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, A. H. Gröschel, A. H. E. Müller, C. A. Wilkie, J. Breu, Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12110.
- [80] M. R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, J. Breu, C. A. Wilkie, *Polymer* **2011**, *52*, 3288–3294.
- [81] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J. W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire Mater.* **2000**, *24*, 201–208.
- [82] M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, S. Meriani, *Polymer* **2005**, *46*, 9314–9328.
- [83] A. Edenharter, J. Breu, *Appl. Clay Sci.* **2015**, *114*, 603–608.
- [84] F. R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polym. Degrad. Stab.* **2007**, *92*, 1813–1823.
- [85] L. Wang, S. Su, D. Chen, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 770–781.
- [86] Z. Matusinovic, H. Lu, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 1563–1568.
- [87] C. Manzi-Nshuti, D. Chen, S. Su, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1290–1297.
- [88] H. P. Böhm, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *335*, 74–79.
- [89] B. C. Brodie, *Ann. der Chemie und Pharm.* **1860**, *114*, 6–24.
- [90] H. Huang, J. Y. Chung, A. J. Nolte, C. M. Stafford, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6555–6560.
- [91] M. Pretzl, A. Schweikart, C. Hanske, A. Chiche, U. Zettl, A. Horn, A. Böker, A. Fery, *Langmuir* **2008**, *24*, 12748–12753.
- [92] “<http://www.scilab.org/>,” can be found under <http://www.scilab.org/>, **n.d.**
- [93] Q. Peng, S. De, S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. L. Wang, R. B. Kaner, H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, et al., *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24337.
- [94] J. W. Suk, R. D. Piner, J. An, R. S. Ruoff, *ACS Nano* **2010**, *4*, 6557–6564.
- [95] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, C. Dotzer, M. Röckert, J. Xiao, C. Papp, et al., *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3583–3587.

6. Ergebnisse

6.1. Gasphasen Herstellung von SO₃-Graphit: Austausch des Gastmoleküls und Exfolierung

Patrick Feicht^[a], Josef Breu^{[a]*}

Gas-phase Preparation of SO₃-Graphite: Host-Exchange and Exfoliation

Erschienen in:

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **2015**, 641, 1093–1098

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth

* josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde von Prof. Dr. *Josef Breu* und mir erarbeitet. Ich führte sämtliche Synthesen und Messungen durch. Verfasst wurde diese Publikation von Prof. Dr. *Josef Breu* und mir.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 90 %.

6.1.1. Gas-phase Preparation of SO₃-Graphite: Host-Exchange and ExfoliationGas-phase Preparation of SO₃-Graphite: Host-Exchange and ExfoliationPatrick Feicht^[a] and Josef Breu^{*[a]}*Dedicated to Professor Rüdiger Kniep on the Occasion of His 70th Birthday***Keywords:** Intercalations; Sulfur trioxide; Delamination; Exfoliation; Graphene

Abstract. The reaction of sulfur trioxide with graphite via gas phase led to an intercalation of a double layer of sulfur trioxide with a basal spacing of 11.1 Å. The SO₃-graphite was obtained atom-efficient as a single phase product without the need of purification. The increased basal space should facilitate an exfoliation by rendering the tactoids more shear labile. A further weakening of the attractive forces within a stack was done by the replacement of sulfur trioxide with the surfac-

tant perfluorobutanesulfonic acid leading to a basal spacing of 16.8 Å. The large basal spacings were also preserved in suspension and no defects were created. The mechanical exfoliation with ultrasound predominantly broke the platelets. A rotor-stator device offering high shear forces was found to exfoliate the platelets more gently but there was still a good number of very small particles.

Introduction

The anisotropic nature of the bonding parallel and perpendicular to the planes of graphite gives rise to a rich intracrystalline reactivity, which enables the intercalation of guest species. Since the discovery of the first graphite intercalation compound (GIC) with sulfuric acid by *Schafhäutl*^[1] in 1840, which was later characterized in detail by *Rüdorff* and *Hofmann*^[2] in 1938, numerous GICs with various interlayer ions and molecules have been synthesized.^[3a–3f] More recently, GICs regained great interest because it is generally assumed that by intercalation the shear lability increases with increasing basal space and in turn exfoliation is facilitated allowing for an anisotropic top-down production of graphene.^[4a–4c]

To prepare [HSO₄][−] intercalation compounds, most commonly, graphite is treated with an excess of concentrated sulfuric acid and oxidizing agents to provoke intercalation. Depending on the concentration of the acid and its acidity in combination with the potential of the oxidant, different stages can be obtained.^[5a–5d] In a stage 1 compound a graphite layer alternates with a host interlayer, in a stage 2 compound two graphite layers alternate with a host interlayer and so on. A major drawback of this wet-chemical route is overoxidation by excess of oxidant applied. Such permanent defects in the graphite layers deteriorate the superb physical properties of graphene.

Moreover, the large excess of Brønsted acids is certainly not technically benign.

According to *Kovtyukhova et al.*^[4c] a non-oxidative intercalation of Brønsted acids should also be feasible from the gas phase due to the higher acidity in this molecular state as compared to the liquid state leading to a partial protonation of the graphite. Closely related to this, the good dispersibility of graphene and carbon nanotubes in strong acids was also attributed to a partial protonation of the carbon network.^[6a–6f] A similar polarization was also proposed for strong Lewis acids like SO₃.^[4b]

Exfoliation not only requires maximum weakening of the attractive forces within a stack by realization of large basal space. Once the stacks are split, the platelets must be stabilized in the suspension medium by electrostatic or steric stabilization and a favorable interaction with the suspension medium as indicated by a low surface energy. Suitable suspension media for graphene were found to be *N*-methyl-2-pyrrolidone or *N,N*-dimethylformamide (DMF).^[7a,7b] However, their high boiling points and toxicity are detrimental for industrial applications. Well-wetting organic solvents with a low boiling point will be technically more benign. Moreover, GICs inherit the oxidation potential of the oxidants used in the preparation and therefore are known to readily deintercalate when immersed in water and, more worrying, defects are created.^[4d,8] Therefore, non-inert suspension media like water should be avoided.

Steric stabilization and surface tension can furthermore be improved by the addition of surfactants. The surfactants used so far, however, adsorb only on the external surfaces.^[4a,9] Surfactants capable of intercalation should be advantageous.

In the following, we revisited the intercalation of condensed γ-SO₃ via gas phase. Sulfur trioxide readily intercalates at ambient temperatures sparing the use of an oxidant, whereas stoichiometry can easily be controlled by the vapor pressure

* Prof. Dr. J. Breu
 Fax: +49-921-55-2788
 E-Mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
 Universität Bayreuth
 Universitätsstraße 30
 95440 Bayreuth, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.201500168> or from the author.

of sulfur trioxide. SO_3 -graphite produced this way was then suspended in trifluoroacetic acid, a non-intercalating organic solvent with low boiling point, and mechanical exfoliation was tested for two different dispersion techniques. Moreover, sulfur trioxide was replaced by the surfactant perfluorobutanesulfonic acid (PFBSA) whereupon the interlayer distance and shear lability increases significantly.

Results and Discussion

SO_3 -Graphite

Fuzellier^[10] has found that depending on the temperature of the SO_3 reservoir two distinct stoichiometries can be realized. At room temperature corresponding to an SO_3 partial pressure of 0.36 atm a stoichiometry of C_8SO_3 was found with a basal spacing of 8 Å. Increasing the temperature to 45 °C and a partial pressure of 1 atm, $\text{C}_{4.6}\text{SO}_3$ was produced. Quite disturbingly, Fuzellier claimed that the basal spacing was not affected by the increased SO_3 content and 8 Å were given for the latter compound as well. Since we were aiming at maximum shear lability and basal spacing we applied an SO_3 reservoir temperature of 50 °C. The stoichiometry of SO_3 -graphite as calculated from the elemental analysis and thermogravimetric analysis are $\text{C}_{5.8}\text{SO}_3$ and $\text{C}_{5.9}\text{SO}_3$, (see Figure S1 and Table S1, Supporting Information), respectively, which is in decent agreement with the reported literature values.^[10,11] Since the graphite sample was kept at 50 °C as well, physisorbed SO_3 can be ruled out. In the powder X-ray diffraction (PXRD) pattern (Figure 1), a rational $00l$ -series with a basal spacing (d_{001}) of 11.1 Å and a coefficient of variation of 0.08 % was found.

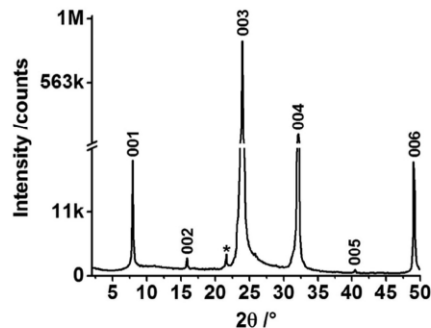


Figure 1. PXRD pattern of SO_3 -graphite. The starred peak originates from a partial hydrolysis.

The only sensible explanation for the much smaller basal spacing reported by Fuzellier is the ready loss of SO_3 from the interlayer space as soon as the partial pressure is released. The diffractogram of a sample “aged” for two weeks (see Figure S2, Supporting Information) indeed showed a second rational $00l$ -series with a basal spacing of 7.9 Å suggesting that this value corresponds to the C_8SO_3 .

Most plausible, the d_{001} of 11.1 Å can be explained by summing 3.3 Å for the height of a graphite layer and 2×3.9 Å for a double layer of SO_3 (van der Waals radius of sulfur is 1.8 Å). This d_{001} could, however, not be explained by SO_4^{2-} interlayers for which an interlayer height of 4.7 Å was found.^[12]

Up-scaling of this intercalation method is straight forward. As a proof of principle we made a batch of 100 g (see Figure S3, Supporting Information) without having to compromise on the quality. Most notably, the SO_3 -graphite is obtained highly atom-efficient as a single phase product without the need of purification and without any waste produced.

Raman spectra of SO_3 -graphite show a single G peak at 1623 cm^{-1} corresponding to the E_{2g} phonon at the Brillouin zone center can be observed (Figure 2, black line). No D band is observed indicating that the integrity of graphite layers is preserved upon intercalation.

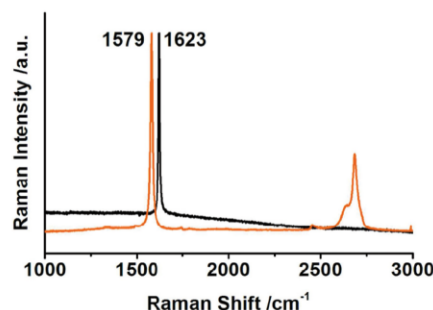


Figure 2. Raman spectrum of SO_3 -graphite (black line) and graphite (red line) with normalized intensities.

The blue shift of 44 cm^{-1} relatively to the parent G peak of graphite is due to a decrease of the electron density in the valence band and consequently a shift of the Fermi energy related to a partial charge transfer in the intercalate.^[4b]

Host Exchange

Perfluorobutanesulfonic acid (PFBSA) is a surfactant that is capable to replace SO_3 in the interlayer. When dispersing SO_3 -graphite in a 10 wt % solution of PFBSA in trifluoroacetic acid, a mixture of a first stage compound of PFBSA-graphite is formed next to higher stages. The assignment of the higher stages is rather tricky as the PFBSA moiety can adopt different orientations in the interlayer gallery giving rise to varying d values.^[12] From the rational $00l$ -series (Figure 3) a d_{001} of 16.9 Å can be derived for the first stage compound, which is the majority compound. The significant increase of the basal spacing as compared to the SO_3 -graphite parent compound should further weaken the cohesive interlayer forces in PFBSA-graphite and this way should enhance the exfoliation efficiency.

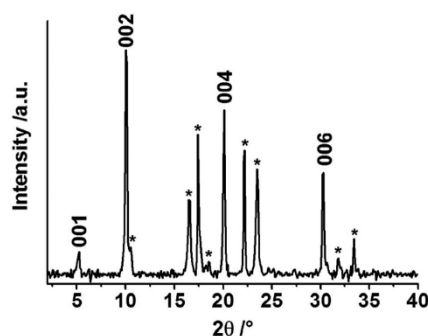


Figure 3. PXRD pattern of SO_3 -graphite exchanged with perfluorobutanesulfonic acid. Starred peaks belong to higher stages.

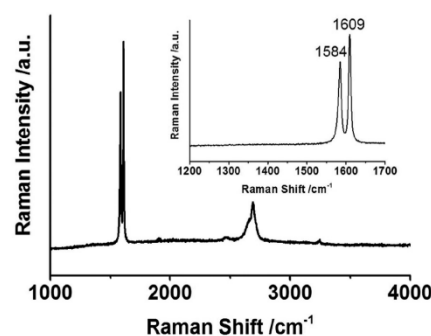


Figure 5. Raman spectrum of SO_3 -graphite dispersed in trifluoroacetic acid and subsequently dried in an oven. In the inset the region 1200–1700 cm^{-1} is magnified.

Exfoliation

As stated above, exfoliation should be done in an inert solvent. Otherwise defects will be created. The Raman spectrum of a SO_3 -graphite sample that was washed with water shows a D peak at 1345 cm^{-1} with a very high intensity (Figure 4) indicating that water is an inappropriate suspension medium for exfoliation.

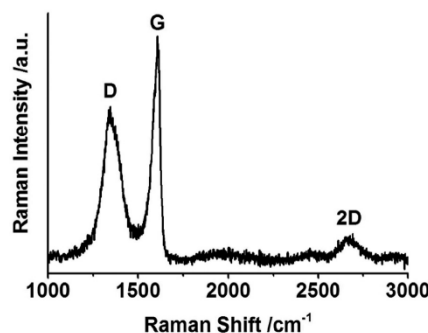


Figure 4. Raman spectrum of SO_3 -graphite washed with water.

The D peak is due to the breathing modes from the carbon hexagons and requires a defect for its activation.^[13a–13c] Aside, the 2D peak at 2700 cm^{-1} is the second order of the D peak. No defects are required for its activation because it originates from a process, where momentum conservation is satisfied by two phonons with opposite wave vectors.^[14a,14b]

In contrast, when SO_3 -graphite was dispersed in dry DMF or trifluoroacetic acid for one hour and subsequently dried in an oven at 80 °C (Figure 5), the Raman spectra show no D bands. Interestingly, some of the SO_3 -graphite survives as indicated by the G peak at 1609 cm^{-1} . A possible explanation could be that as SO_3 is released at the rim of the large SO_3 -graphite flakes, some of the SO_3 gets trapped at the core. The slight shift of the band as compared to the stage 1 compound might indicate that interstratified structures are formed.

For Raman spectra of SO_3 -graphite suspended in trifluoroacetic acid (Figure 6) the intensity of G peak of the first stage of SO_3 -graphite at 1619 cm^{-1} was found to be significantly higher than the peak at 1595 cm^{-1} corresponding to the deintercalated graphite suggesting that little deintercalation occurs. Most of the SO_3 is not lost until the solvent is removed. This in turn would suggest that in suspension a large basal spacing can be preserved rendering the compound shear labile.

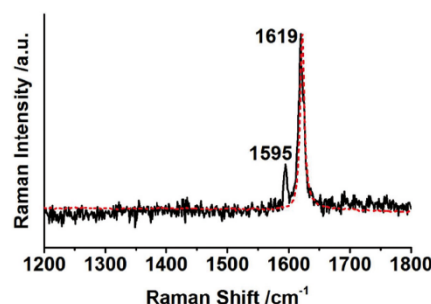


Figure 6. Raman spectrum of SO_3 -graphite measured in trifluoroacetic acid (black line) compared to only SO_3 -graphite (red dotted line).

A spontaneous delamination was neither observed in DMF nor in trifluoroacetic acid. The enthalpy of solvation of intercalated SO_3 apparently is not sufficient to overcome the cohesive van der Waals interactions in SO_3 -graphite. Complete spontaneous delamination requires osmotic swelling and has only been found for charged interlayer species with very high hydration enthalpies like H^+ , Li^+ , and Na^+ .^[15a–15d]

Most frequently, ultrasound is used to obtain stable suspensions. Even a moderate ultrasonic bath for half an hour at room temperature was found to predominantly break the SO_3 -graphite platelets. While the lateral extension was reduced from 125 μm to 100–200 nm exfoliation failed to produce graphene. Instead, mostly few layer graphene particles of typically 4 nm

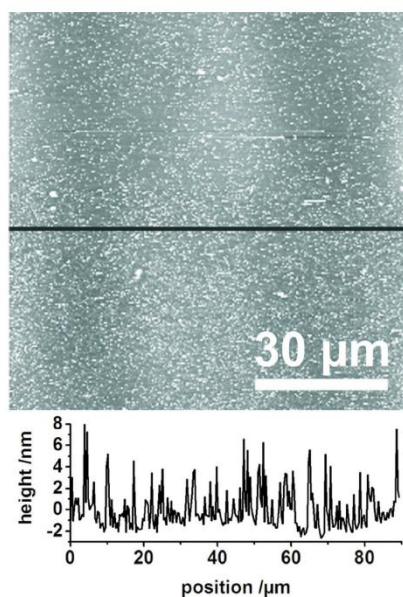


Figure 7. AFM image and cross section of few layer graphene fragments prepared by ultrasound treatment of SO_3 -graphite in DMF.

thickness were obtained as can be seen from the atomic force microscopy (AFM) cross section (Figure 7).

Next, a rotor-stator device was applied that offers high shear forces and therefore was expected to exfoliate more selectively and gently the SO_3 -graphite platelets instead of breaking them. Although there were still a good number of very small particles (see Figure S4, Supporting Information) some delaminated platelets with a few micrometers in diameter could also be found in the AFM measurements (Figure 8).

For the AFM measurements, however, samples were prepared by spreading the supernatant onto Si wafers. While this supernatant suspension was indeed stable for days, most of the material ($> 99 \text{ wt}\%$) quickly had sedimented.

The situation does not fundamentally change when further increasing the basal spacing by going to PFBSA-graphite. The portion of delaminated, large diameter platelets does increase (Figure 9) but the level remains unacceptably low.

Conclusions

The intercalation of a double layer of sulfur trioxide and a further weakening of the attractive forces within a stack by replacing sulfur trioxide with the perfluorobutanesulfonic acid leading to a basal spacing of 16.8 \AA should facilitate an exfoliation by rendering the tactoids more shear labile. However, the mechanical exfoliation with ultrasound predominantly broke the platelets. A rotor-stator device offering high shear forces exfoliated the platelets more gently but there were still a good

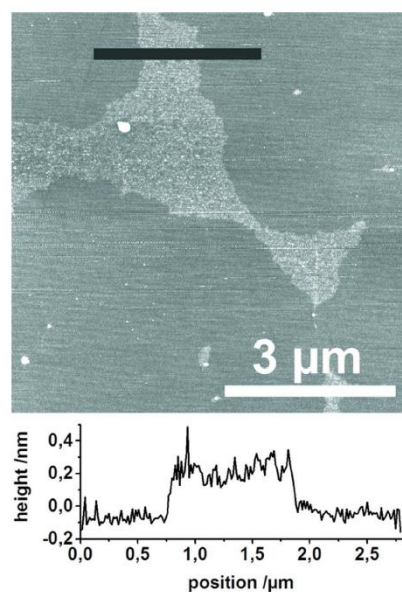


Figure 8. AFM image and cross section of a graphene platelet prepared by shearing of SO_3 -graphite with a rotor stator device in DMF.

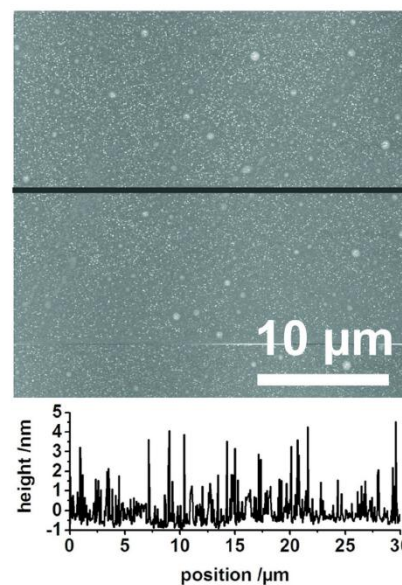


Figure 9. AFM image and cross section of a small fragments and larger graphene platelets prepared by shearing of PFBSA-graphite with a rotor stator device in trifluoroacetic acid.

number of very small particles and the amount of larger delaminated platelets was way below 1 wt %. Clearly, solely increasing the separation of layers provides no technically benign path to exfoliation. While always a few delaminated platelets are obtained the yield is far from quantitative.

Experimental Section

Graphite flakes (Reinstflocke RFL 99.5) were provided by Kropfmühl AG. All chemicals were of analytical grade and used without further purification.

SO₃-graphite: The graphite flakes (particle size 100–125 µm) were heated to 600 °C under vacuum (0.03 mbar) for 60 min prior to use and kept under vacuum in a Schlenk flask. The graphite intercalation compound was prepared by a vapor transport method, in which the flasks, one containing graphite and the other containing sulfur trioxide, were heated to 50 °C and kept at the temperature for 72 h. Afterwards, the flasks were sealed separately without cool down and stored in a glove box.

Host Exchange: SO₃-graphite (100 mg) was dispersed in 40 mL of a 10 wt % solution of perfluorobutanesulfonic acid in trifluoroacetic acid overnight.

Exfoliation: For the exfoliation 50 mg of SO₃-graphite and PFBSA-graphite, respectively, was dispersed in 100 mL dimethylformamide and trifluoroacetic acid, respectively, by using different dispersion techniques (ultrasonication in an ultrasound bath; applying shear forces with a rotor-stator device, 15000 rpm, SilentCrusher®, Heidolph) for 30 min, respectively. Afterwards, the suspension was centrifuged (3000 rpm) and washed.

Analytical Devices: Thermogravimetric analysis was performed with a TG 209 F1 Libra® device (N₂ flow, heating rate 10 K·min⁻¹).

Raman spectra were acquired with a confocal Raman microscope (LabRAM Division, HORIBA Jobin Yvon GmbH, Bensheim, Germany) equipped with a lens from Olympus (50×, NA = 0.75; 100×, NA = 0.9) and a linear-polarized HeNe laser (λ = 632.8 nm). Raman scattering was detected by a Peltier-cooled CCD camera (−70 °C, Synapse) situated behind a 1800 grooves per mm grating spectrometer. Samples were prepared in a glove box on a glass slide which was sealed with grease and a thin small glass plate in order to avoid contact with humidity.

Elemental analysis was performed on an Elementar Vario EL III device.

Topographic AFM images were obtained using two different commercial atomic force microscope (AFM) instruments, a Nanoscope Dimension IV and V AFM from Bruker, USA, operated in TappingMode™. Aluminum-coated silicon cantilevers (OTESPA-R3, Bruker) with a spring constant of 26 N·m⁻¹ and typical resonance frequencies of 300 kHz were utilized. Image processing and analysis was conducted with NanoScope Analysis v1.40. The samples were prepared by drop-casting of diluted (0.005 mg mL⁻¹) suspensions in different solvents onto a silicon wafer and a subsequent drying in an oven at 350 °C.

Textured samples were prepared in a glove box on a glass slide which was sealed with grease and a thin small glass plate in order to avoid contact with humidity. Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were obtained using nickel filtered Cu-K_α radiation (λ = 1.54187 Å) with a

Bragg-Brentano-type diffractometer (XPRT-PRO, PANalytical B.V.) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Thermal analysis and elemental analysis and photograph of SO₃-graphite. PXRD of aged SO₃-graphite. AFM image and cross section of SO₃-graphite exfoliated with a rotor-stator device.

Acknowledgements

This work was supported by the German Science Foundation (SFB 840). We are indebted to thank Prof. Andreas Fery for making the AFM equipment available. Furthermore, we would like to thank the Kropfmühl AG for providing the flake graphite.

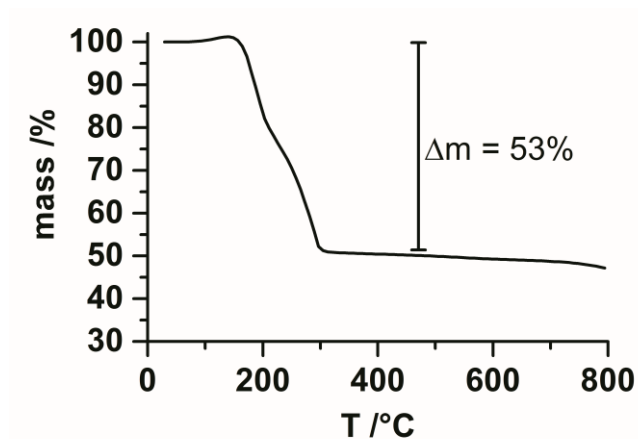
References

- [1] C. Schaffhäufl, *J. Prakt. Chem.* **1840**, 21, 129–157.
- [2] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 238, 1–50.
- [3] a) B. C. Brodie, *Ann. Chim. Phys.* **1855**, 45, 351–353; b) U. Hofmann, A. Frenzel, *Ber. dtsch. Chem. Gesellsch.* **1930**, 63, 1248–1262; c) H. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1932**, 206, 340–352; d) W. Rüdorff, H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1940**, 245, 121–156; e) W. Rüdorff, *Adv. Inorg. Chem.* **1959**, 1, 223–266; f) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Adv. Phys.* **2002**, 51, 1–186.
- [4] a) X. L. Li, G. Y. Zhang, X. D. Bai, X. M. Sun, X. R. Wang, E. Wang, H. J. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 538–542; b) W. J. Zhao, P. H. Tan, J. Liu, A. C. Ferrari, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 5941–5946; c) N. I. Kovtyukhova, Y. X. Wang, A. Berkdemir, R. Cruz-Silva, M. Terrones, V. H. Crespi, T. E. Mallouk, *Nat. Chem.* **2014**, 6, 957–963; d) S. Eigler, *Chem. Commun.* **2015**, published online, DOI: 10.1039/c4cc09381j; e) F. Cataldo, F. Valentini, V. Cherubini, O. Ursini, G. Angelini, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.* **2012**, 20, 152–162.
- [5] a) M. Bottomley, A. R. Ubbelohde, G. S. Parry, D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5674–5680; b) H. P. Böhm, M. Eckel, W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 236–242; c) W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, *Mater. Res. Bull.* **1982**, 17, 1385–1392; d) M. Inagaki, N. Iwashita, E. Kouno, *Carbon* **1990**, 28, 49–55; e) N. Iwashita, M. Inagaki, *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, 1412–1422; f) V. V. Avdeev, O. A. Tverezovskaya, N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, A. I. Finaev, *Inorg. Mater.* **2000**, 36, 214–218; g) N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, A. V. Nikitin, O. N. Shornikova, V. V. Avdeev, *Inorg. Mater.* **2001**, 37, 584–590; h) V. S. Leshin, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, *Inorg. Mater.* **2004**, 40, 649–655.
- [6] a) V. A. Davis, L. M. Ericson, A. N. G. Parra-Vasquez, H. Fan, Y. H. Wang, V. Prieto, J. A. Longoria, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, M. Pasquali, *Macromolecules* **2004**, 37, 154–160; b) S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 8794–8798; c) W. Zhou, P. A. Heiney, H. Fan, R. E. Smalley, J. E. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1640–1641; d) C. Engtrakul, M. F. Davis, T. Gennett, A. C. Dillon, K. M. Jones, M. J. Heben, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17548–17555; e) N. A. Cordero, J. A. Alonso, *Nanotechnology* **2007**, 18, f) N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitkii, D. V. Kosynkin, D. Tsentlovich, A. N. G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. M. Tour, M. Pasquali, *Nat. Nanotech.* **2010**, 5, 406–411.
- [7] a) Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Y. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, J. N. Coleman, *Nat. Nanotech.* **2008**, 3, 563–568; b) P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair,

- T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1704–1708.
- [8] T. Butz, A. Lerf, J. O. Besenhard, *Rev. Chim. Miner.* **1984**, *21*, 556–587.
- [9] M. J. Fernandez-Merino, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, L. Guardia, P. Solis-Fernandez, D. Salinas-Torres, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Carbon* **2012**, *50*, 3184–3194.
- [10] H. Fuzellier, *Dissertation*, Nancy **1974**.
- [11] G. Furdin, M. Klatt, M. Lelaurain, A. Herold, *Synth. Met.* **1988**, *23*, 387–394.
- [12] H. P. Böhm, W. Helle, B. Ruisinger, *Synth. Met.* **1988**, *23*, 395–400.
- [13] a) F. Tuinstra, J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1126; b) A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 14095–14107; c) C. Thomsen, S. Reich, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 5214–5217.
- [14] a) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*; b) D. M. Basko, S. Piscanec, A. C. Ferrari, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*.
- [15] a) U. Hofmann, *Kolloid-Z.* **1932**, *61*, 297–304; b) U. Hofmann, E. Kurd, W. Diederich, *Z. Kristallogr.* **1933**, *86*, 340–348; c) M. Stöter, D. A. Kunz, M. Schmidt, D. Hirsemann, H. Kalo, B. Putz, J. Senker, J. Breu, *Langmuir* **2013**, *29*, 1280–1285; d) M. Stöter, S. Rosenfeldt, J. Breu *Annu. Rev. Mater. Res.* **2015**, published online, DOI: 10.1146/annurev-matsci-070214-020830.

Received: March 24, 2015
Published Online: May 8, 2015

6.1.2. Supporting Information

Figure S 1: TG measurement of SO₃-graphite.Table S1: Elemental analysis of SO₃-graphite.

	C /wt%	H /wt%	N /wt%
Test 1	44.70	0.405	0.053
Test 2	45.20	0.274	0.040

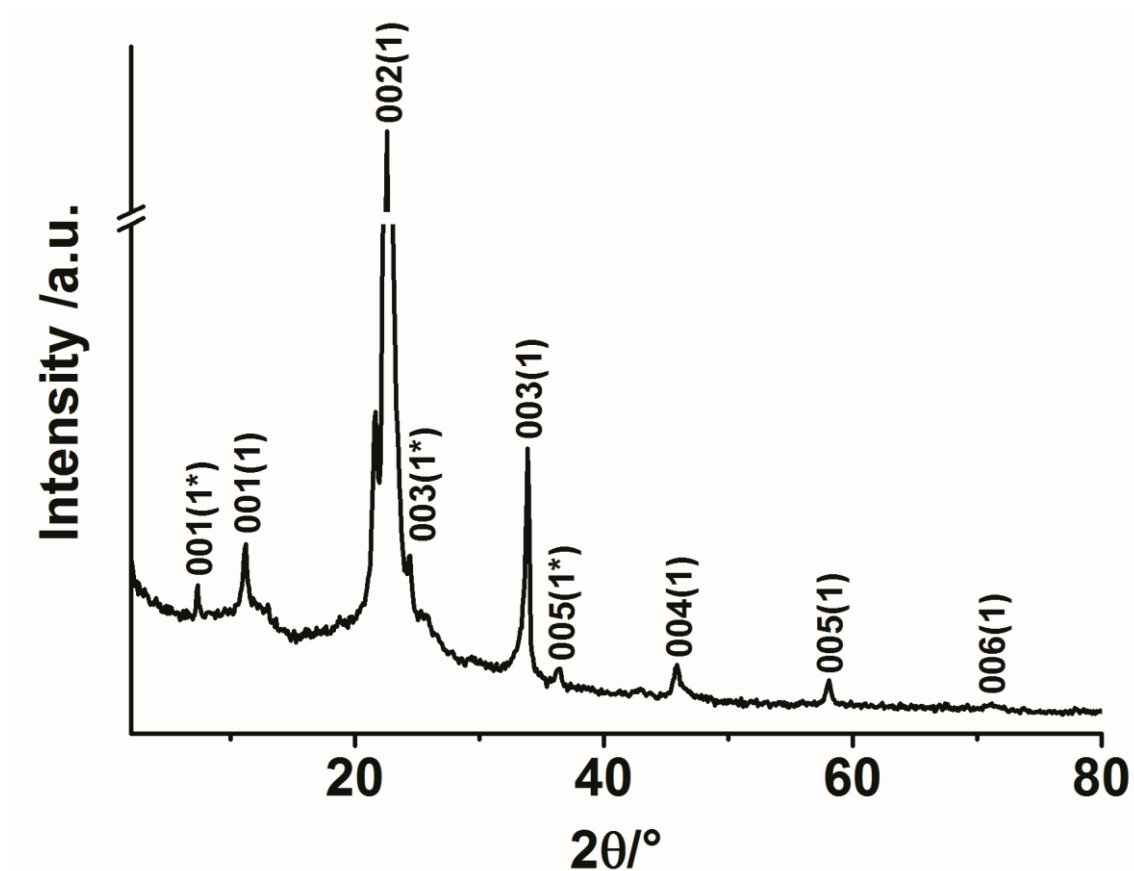
Figure S 2: PXRD of aged SO₃-graphite.



Figure S 3: Photograph of about 100 g of SO₃-graphite sealed in a Schlenk tube.

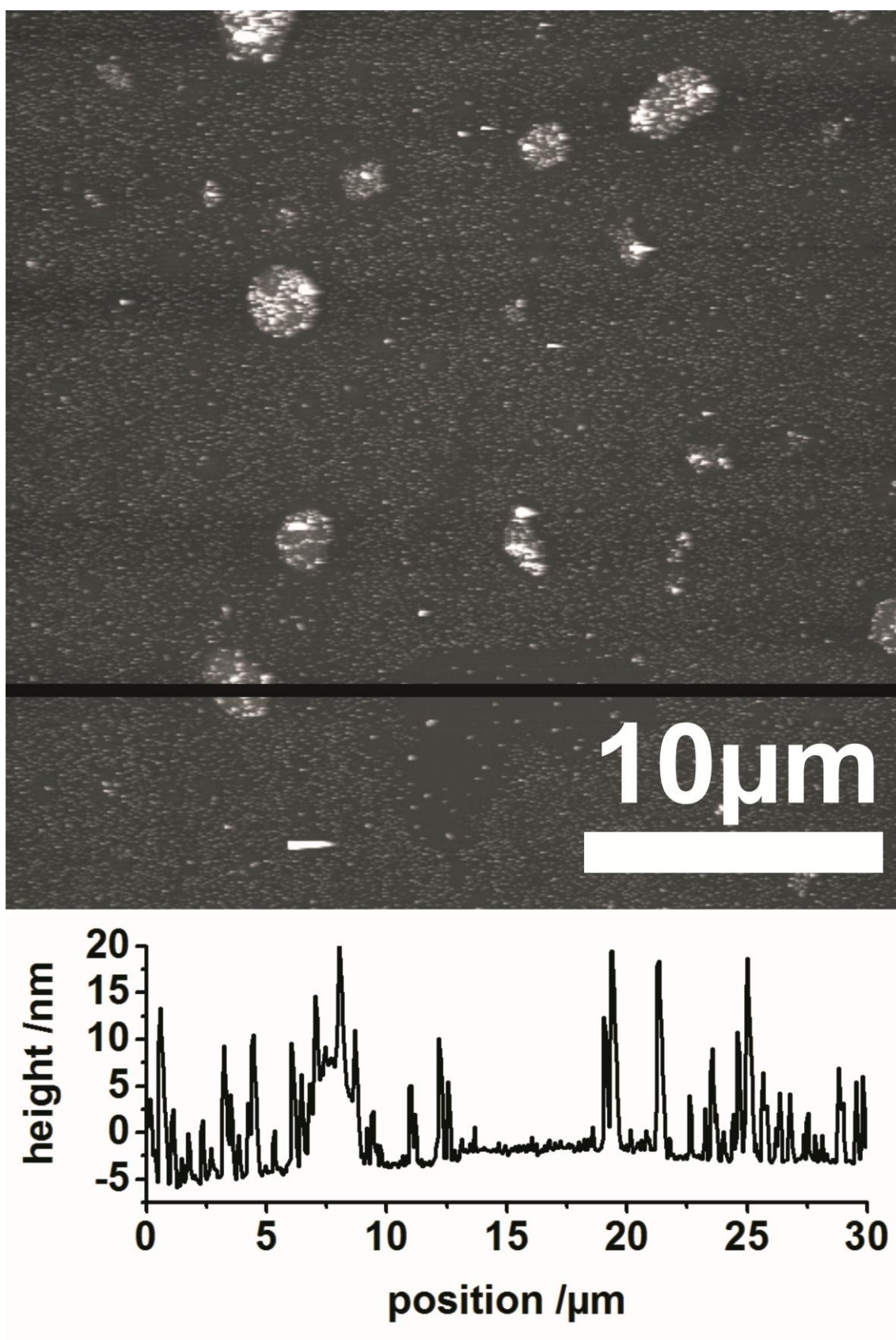


Figure S 4: AFM image and cross section of SO_3 -graphite exfoliated with a rotor-stator device.

6.2. Graphenoxid: Verbindung oder Materialklasse?

Patrick Feicht,^[a] Renée Siegel,^[b] Herbert Thurn,^[c] Jens W. Neubauer,^[d] Maximilian Seuss,^[d] Tamás Szabó,^[e] Alexandr V. Talyzin,^[f] Christian E. Halbig,^[g] Siegfried Eigler,^[h] Daniel A. Kunz,^[a] Andreas Fery,^[d,i] Georg Papastavrou,^[i] Jürgen Senker^[b] and Josef Breu*^[a]

Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus

Erschienen in:

Carbon **2017**, 117, 700-705

[a] P. Feicht, Dr. D. A. Kunz, Prof. Dr. J. Breu
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I
University of Bayreuth
Universitätsstrasse 30, 95440 Bayreuth (Germany)
E-mail: Josef.Breu@uni-bayreuth.de

[b] Dr. R. Siegel, Prof. Dr. J. Senker
Lehrstuhl für Anorganische Chemie III
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Germany)

[c] Dr. H. Thurn
Computing Center
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Germany)

[d] J.W. Neubauer, M. Seuss, Prof. Dr. A. Fery
Institute for Physical Chemistry and Polymer Physics
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.
01069 Dresden (Germany)

[e] Dr. T. Szabó
Department of Physical Chemistry and Materials Science
University of Szeged
Aradi vertanuk tere 1, H-6720 Szeged (Hungary)

[f] Prof. Dr. A. V. Talyzin
Department of Physics,
Umeå University
SE-901 87 Umeå (Sweden)

[g] C. Halbig
Lehrstuhl für Organische Chemie II
FAU Erlangen-Nürnberg
90762 Fürth (Germany)

[h] Prof. Dr. S. Eigler
Chemistry and Chemical Engineering
Chalmers University of Technology
412 96 Gothenburg (Sweden)

[i] Prof. Dr. A. Fery
Chair of Physical Chemistry of Polymeric Materials
Technical University Dresden
01069 Dresden (Germany)

[j] Prof. Dr. G. Papastavrou
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II
University of Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Germany)

* josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde von Prof. Dr. *Josef Breu* und mir erarbeitet. Ich synthetisierte vier von acht Proben und führte sowohl die AFM Messungen als auch die Zug-Dehnungs-Messungen durch und wertetet diese aus. Prof. Dr. *Georg Papastavrou* unterwies mich in der Kraftspektroskopie. Dr. *Renée Siegel* führte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. *Jürgen Senker* die NMR Messungen durch und unterstützte mich bei der

Analyse und Entfaltung die NMR Spektren. Dr. *Daniel A. Kunz* half mir bei den Wrinkling-Experimenten und der Auswertung. Dr. *Herbert Thurn* unterstützte mich in der Entwicklung eines Programmes zur automatisierten Datenauswertung. *Jens W. Neubauer* und *Maximilian Seuss* führten in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. *Andreas Fery* Nano-Indentationsmessungen durch und werteten diese aus. Prof. Dr. *Alexandr V. Talyzin*, Prof. Dr. *Siegfried Eigler* und Dr. *Tamás Szabó* überließen mir GO Proben und halfen bei der Diskussion. *Christian Halbig* führte in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. *Siegfried Eigler* Raman Messungen an seiner Probe durch und wertete die Ergebnisse aus. Verfasst wurde diese Publikation von Prof. Dr. *Josef Breu* und mir. Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 70 %.

6.2.1. Systematic Evaluation of Different Types of Graphene Oxide in Respect to Variations in their In-plane Modulus

Carbon 114 (2017) 700–705



Contents lists available at ScienceDirect

Carbon

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus



Patrick Feicht^a, Renée Siegel^b, Herbert Thurn^c, Jens W. Neubauer^d, Maximilian Seuss^d, Tamás Szabó^e, Alexandr V. Talyzin^f, Christian E. Halbig^g, Siegfried Eigler^h, Daniel A. Kunz^a, Andreas Fery^{d,i}, Georg Papastavrou^j, Jürgen Senker^b, Josef Breu^{a,*}

^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^b Lehrstuhl für Anorganische Chemie III, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^c Computing Center, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

^d Institute for Physical Chemistry and Polymer Physics, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069 Dresden, Germany

^e Department of Physical Chemistry and Materials Science, University of Szeged, Aradi vértanúk tere 1, H-6720 Szeged, Hungary

^f Department of Physics, Umeå University, SE-901 87 Umeå, Sweden

^g Lehrstuhl für Organische Chemie II, FAU Erlangen-Nürnberg, 91054 Erlangen, Germany

^h Chemistry and Chemical Engineering, Chalmers University of Technology, 412 96 Gothenburg, Sweden

ⁱ Chair of Physical Chemistry of Polymeric Materials, Technical University Dresden, 01069 Dresden, Germany

^j Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 October 2016

Received in revised form

14 December 2016

Accepted 24 December 2016

Available online 28 December 2016

ABSTRACT

Graphene oxide samples prepared in various laboratories following a diversity of synthesis protocols based on Brodie's (BGO) and Hummers/Offeman's (HGO) methods were compared in respect of their in-plane moduli. A simple wrinkling method allowed for a spatial resolution $<1.5 \mu\text{m}$ by converting the wrinkling frequency. Quite surprisingly, a drastic variation of the in-plane moduli was found spanning the range from 600 GPa for the best BGO types, which is in the region of chemically derived graphene, all the way down to less than 200 GPa for HGO types. This would suggest that there are no two equal GO samples and GO should not be regarded a compound but rather a class of materials with very variable physical properties. While large differences between Brodie's and Hummers/Offeman's types might have been expected, even within the group of Hummers/Offeman's types pronounced differences are observed that, based on ^{13}C solid-state NMR, were related to over-functionalization versus over-oxidation.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the note of B. C. Brodie in 1855 [1] about the purification of graphite he described the first preparation of graphene oxide (GO). Since then, essentially two other preparation methods were established by Staudenmaier in 1899 [2] and Hummers/Offeman in 1958 [3], similarly described by Charpy in 1909 [4]. Nowadays, the Hummers/Offeman method is commonly used because it is faster and safer than the others. The structure of GO is still a big puzzle, as it is a heterogeneous and turbostratically disordered material with varying amounts and types of functional groups. Moreover, the proposed structure models are based on GO prepared by different

synthesis methods [5–9]. All synthesis protocols apply quite harsh conditions, such as concentrated acids and strong oxidizing agents, for the oxidation of graphite. Due to the heterogeneous character of the oxidation reaction and the fact that an electronic conductor (graphite) is converted into an insulator (GO) in the course of the reaction, gradients in the local concentration of the reactants are inherent to the process. Accordingly, the type, number and density of functional groups (hydroxyl, epoxy, carboxyl, organosulfates) [8,9] introduced by oxidation vary spatially within the material and, moreover, critically depend on the kinetics of the reaction and on the reactants used. As the oxidation starts at the rim of the platelets and concentrically proceeds to the geometric center, defects will be created by local over-oxidation to CO_2 . The size and therefore the size distribution of the type of graphite used also determines the degree of over-oxidation [10]. A degradation of the smaller platelets will commence while the larger ones are not yet completely

* Corresponding author.

E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de (J. Breu).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.065>

0008-6223/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

converted to GO. Consequently, the properties of GO vary for every batch which was prepared by even the same synthesis protocol. Kunz et al. found that there are even variations within sub- μm domains of a single nanoplatelet [11].

The choice of reactants also changes the intracrystalline reactivity of GO. Strong differences of swelling behavior of different types of GO are well established. BGO typically exhibits crystalline swelling and phase transitions between one and two layered solvates, while HGO shows osmotic swelling in all so far studied solvents [12–14].

Typically, GO is characterized by X-ray diffraction, NMR and vibrational spectroscopy and local variations are consequently averaged in the bulk analysis [15]. Rare exceptions are X-ray photoelectron spectroscopy and μm -Raman spectroscopy that allow for determination of functional groups and defect densities of reduced GO in the μm range [16,17].

Recently, we presented a characterization of the mechanical properties of HGO and chemically reduced HGO sheets with high spatial resolution by applying a simple wrinkling procedure [11]. Herein, we apply this method to compare graphene oxide samples prepared in various laboratories following a diversity of synthesis protocols (supporting information) based on Brodie's (BGO) and Hummers/Offeman's (HGO) methods in respect of their in-plane moduli.

2. Experimental

Topographic AFM images were obtained using two different commercial AFM instruments, a Nanoscope Dimension V and ICON AFM from Bruker, USA, operated in TappingMode™. Aluminum-coated silicon cantilevers (OTESPA-R3, Bruker) with a spring constant of 26 N m^{-1} and typical resonance frequencies of 300 kHz were used. Image processing and analysis was conducted with NanoScope Analysis v1.40.

All ^{13}C MAS solid-state NMR experiments were acquired on Bruker Avance-III HD spectrometers operating at a B0 field of 9.4 T, corresponding to a ^{13}C and ^1H frequency of 100.6 MHz and 400.1 MHz, respectively. The samples were spun at 12.5 kHz in a 4 mm MAS double resonance probe (Bruker). The one-pulse MAS spectra were obtained after 160–440 scans using a 90° pulse of 3.5 μs and a recycle delay of 360 s. Proton broadband decoupling of 70 kHz with spin-64 was applied during acquisition. All ^{13}C spectra are referenced with respect to tetramethylsilane using the secondary standard adamantane. Deconvolution of NMR spectra.

TopSpin 3.2 was used for the deconvolution of the NMR spectra. A range from 380 ppm to –110 ppm was used. The Gauss/Lorentz ratio was kept constant at 0.5 and 7000 iterations were made. Linebroadening for overlapping peakgroups were tried to be kept in the same range. The best overlaps were above 80%. The integrals of the peaks were normalized to the integral of the peak at 130 ppm.

The degree of functionalization was taken as the ratio of the sum of sp³ signals (60 ppm and 70 ppm) and the sum of all ^{13}C signals.

Raman spectroscopic studies were done on Horiba HR Evolution confocal Raman spectrometer equipped with a microscope (100 \times objective) and an automated XYZ table, at laser excitation of 532 nm.

3. Synthesis of graphene oxide (GO) samples

3.1. Hummers/Offeman method

3.1.1. HGO Eigler

Natural flake graphite (1 g, 300–425 μm , grade 3061, Asbury Carbon USA) was stirred in cold H_2SO_4 (24 mL, 98 vol%, Sigma Aldrich) for 1 h before KMnO_4 (2 g, Sigma Aldrich) were added over

4 h. The mixture was further stirred for 16 h. Then, diluted H_2SO_4 (20 mL, 20 vol%, Sigma Aldrich) was slowly added over 2 h and double distilled water (100 mL) over 16 h. Finally, the reaction was stopped by the addition of H_2O_2 solution over 40 min (40 mL, 5 vol %, Sigma Aldrich). The obtained HGO was purified by repetitive centrifugation and redispersion with pure water (10 min, 1500 RCF). As the pH was almost neutral, delamination was performed by pulsed tip sonication (2 min, 40 W). At last, non-monolayer and minor amounts of smallest particles were removed by repetitive centrifugation at low rpm and then high centrifugation parameters (3 times, 30 min, 1500 RCF, 1 time 45 min, 13000 RCF). We obtained a stable golden dispersion containing exclusively HGO monolayer.

3.1.2. HGO Talyzin

Natural graphite powder (1 g, 74 μm , Alfa Aesar) and NaNO_3 (1 g, Scharlau) were added in a flask (placed in an ice bath) to concentrated H_2SO_4 (40 mL, 95–97 vol%, Merck). Magnetic stirring of the mixture solution was maintained at each steps of the synthesis procedure. KMnO_4 (3 g, VWR) was added very slowly to the solution in order to avoid the increase of temperature above 20°C . The flask was removed from the ice bath after 2 h and it was then heated in an oil bath at 35°C for 2 h. After this first heating step, the solution was poured under vigorous stirring on deionized water H_2O (40 mL) in an ice-surrounded flask (instant temperature increase to 98°C). The solution was heated a second time in an oil bath at 90°C for 30 min. Subsequently, deionized water (100 mL) and H_2O_2 (6 mL, 30 vol%, Merck) were added under vigorous stirring in order to stop the synthesis reaction. The resulting material was washed 3 times with a HCl solution (20 mL, 10 vol%, Merck), stirred for 30 min and then centrifuged (4400 rpm, 15 min). The HGO sample was next repeatedly washed with deionized water and centrifuged (4400 rpm, 15 min). Once the pH was brought back to neutral, freeze-drying could be carried out on the HGO sample.

3.1.3. HGO Feicht

Natural flake graphite (1 g, 125–250 μm , Reinstflocke (RFL) 99.5, Kropfmühl AG) and NaNO_3 (1 g, Sigma Aldrich) were mixed with concentrated H_2SO_4 (30 mL, 98 vol%, Sigma Aldrich). Subsequently, KMnO_4 (3 g, Sigma Aldrich) was interspersed over a period of 3 h and the reaction was kept at room temperature for 12 h. Thereafter, the mixture was slowly poured into ice-cooled deionized water (30 mL) and H_2O_2 (30 vol%, Sigma Aldrich) was added until the solution turned golden. GO was purified by repeated washing/centrifugation (3 times, 10 min, 3800 rpm) followed by a dialysis to an ionic conductivity of $2 \mu\text{S cm}^{-1}$.

3.1.4. HGO Feicht extracted

A part of the suspension of HGO Feicht was mixed with the same volume of ethanol and 1-dodecylamine (1 g, Sigma-Aldrich). Afterwards, HGO modified with 1-dodecylamine was extracted into diethyl ether and washed with water. For the removal of the 1-dodecylamine the suspension was mixed with an aqueous NaOH/ethanol mixture (50:50, 700 mL, 4 times), stirred for 15 min and then centrifuged (15 min, 10000 rpm). Finally, HGO was washed with water and centrifuged (3 times, 30 min, 10000 rpm).

3.2. Brodie method

3.2.1. BGO Brand/Böhm 1962

This BGO was also used in the publication "Der "Verpuffungspunkt" des Graphitoxids" of H.-P. Böhm in 1965 and was denoted as "GO-Bra." in the table on page 78 [18]. The preparation was done following the instructions of B.C. Brodie. [19] We translated the original description quite freely without changing the content:

3.2.1.1. Original text [19]. “Die Operation wird, was die Einzelheiten betrifft, wie folgt ausgeführt. Eine gewisse Menge Graphit wird mit dem dreifachen Gewicht an chloresaurem Kali innig gemischt, und diese Mischung in eine Retorte gegeben. Eine zur Verflüssigung des Ganzen genügende Menge der stärksten Salpetersäure wird nun hinzugegeben. Die Retorte wird in ein Wasserbad gestellt, und 3 bis 4 Tage lang bei 60 °C erhalten, bis sich keine gelben Dämpfe mehr entwickeln. Die Substanz wird dann in eine große Menge Wasser geschüttet und durch Decantieren bis zur fast völligen Befreiung von Säure und von Salzen ausgewaschen. Sie wird nun im Wasserbad getrocknet, und die Oxydationsoperation unter Anwendung derselben relativen Mengen chloresaures Kali und Salpetersäure wiederholt, bis keine weitere Veränderung mehr eintritt; dies ist gewöhnlich nach der vierten Oxydation der Fall. Die Substanz wird endlich erst im leeren Raum und dann bei 100 °C getrocknet.”

3.2.1.2. Translation. A certain amount of graphite is properly mixed with a triple weight of KClO_3 . Concentrated HNO_3 is added until the mixture gets suspended. It is then heated to 60 °C for 3–4 days until the development of yellow vapors stops. The substance is then poured into a large amount of water and washed by decantation until almost completely freed from acid and salts. After drying in a beaker in a water bath, the oxidation process is repeated using the same relative amounts of KClO_3 and HNO_3 until no further change occurs; This is usually the case after the fourth oxidation. The substance is finally dried in vacuum and then at 100 °C.

3.2.2. BGO Szabo 2nd ox

Natural flake graphite (1 g, 250–500 μm , Reinstflocke (RFL) 99.5, Kropfmühl AG) and NaClO_3 (8.5 g) were mixed in a 50 mL round flask placed into an ice-bath. Next, 6 mL of fuming HNO_3 was added from a dropping funnel in 21 min. The obtained dark green thick slurry was left aging overnight at ambient temperature. The loss of HNO_3 due to evaporation was retrieved by adding another portion of acid (4 mL). The slurry was then heated to 60 °C with a steam bath and kept strictly at 60 ± 1 °C for 8 h. Heating rate (<1.5 °C min^{-1}) was controlled carefully to avoid dangerous deflagration. The reaction was terminated by transferring the pasty mixture into 100 mL of distilled water. The diluted suspension was washed with HCl solution (5 times, 20 mL, 3 M) and with copious amounts of distilled water to remove ionic impurities until the supernatant had an electrical conductivity less than $10 \mu\text{S cm}^{-1}$ (close to that of distilled water). The residual graphite oxide was separated by sedimentation (the smallest particles were discharged) and finally dried at 60 °C. This BGO was oxidized one more time applying exactly the same procedure, except a triple quantity (3 g) of air-dry BGO was used instead of graphite.

3.2.3. BGO Feicht 2nd ox

Natural flake graphite (1 g, 250–500 μm , Reinstflocke (RFL) 99.5, Kropfmühl AG) and NaClO_3 (8.5 g) were mixed in a beaker placed into an ice-bath. Next, 12 mL of fuming HNO_3 was added from a dropping funnel in 12 min. The obtained dark green thick slurry was left aging overnight at ambient temperature. The slurry was then heated to 60 °C with a steam bath and kept strictly at 60 ± 1 °C for 3 h. The reaction was terminated by transferring the pasty mixture into 100 mL of distilled water. The diluted suspension was washed with copious amounts of distilled water to remove ionic impurities until the supernatant had an electrical conductivity of less than $10 \mu\text{S cm}^{-1}$. The residual BGO was finally dried at 60 °C. This BGO was oxidized one more time applying exactly the same procedure.

3.2.4. BGO Feicht 3rd ox

BGO Feicht 2nd ox was oxidized one more time applying exactly the same procedure as described above.

3.3. Wrinkling

Preparations and data processing were done according to literature [11].

3.3.1. Preparation of substrates

PDMS precursor (Dow Corning Sylgard 184) was mixed in a 10:1 mass ratio of oligomeric base to curing agent, degassed and poured into $(60 \times 10 \times 2) \text{ mm}^3$ Teflon boats. After prehardening for 20 h at room temperature, the samples were post-treated for 2 h at 150 °C. Tensile tests were carried out on an Instron 5565 universal tester with pneumatic clamps and a 100 N load cell (clamping distance 30 mm, strain rate 200 mm min^{-1} , see ISO 37:2005). The Young's moduli are calculated from the initial slope and averaged over 22 different samples.

3.3.2. Preparation of the wrinkles

Firstly, the PDMS substrates were hydrophilized by immersing them in 10 vol% aqueous HCl solution for 16 h, afterwards they were thoroughly washed with Millipore water and dried, as reported in the literature [20]. Care was taken to ensure that the mechanical properties of the surface were not affected by this procedure. The PDMS substrates were uniaxially stretched in a custom-made apparatus [11,21] to a strain of 33%. In the stretched stage a droplet of diluted GO suspension (typically 0.04 mg mL^{-1}) was added to the center and dried gently to obtain samples with isolated nanoplatelets.

3.3.3. Analytical details

In order to obtain the wavelength of the wrinkles, the image data was processed with a discrete 2D Fourier transformation (2D-FT). This was done applying Scilab [22]. The program routine performs the following steps:

- Read matrix of AFM scan (image sizes were $30 \times 30 \mu\text{m}$ with 1024×1024 pixel)
- Generate 20×20 submatrices
- Conduct 2D-FT for all submatrices
- Integrate within a range of appropriate k_y -values
- Normalize to a range of 0–1 within each image
- Plot intensity profiles

From the used intensity profiles all maxima with a normalized intensity above 0.4 were taken into account (for examples see supporting information Figs. S10–S17). Please note that by generating submatrices the original continuous signal is cut and new boundaries are created. This can lead to a leakage-effect that is similar to aliasing in signal processing. It can create artificial values in the FT with half and double the wavelength of the original continuous signal (Fig. S13 at 4 kx in the green box). However, a real value with double the wavelength has by definition 4 times the intensity. Therefore, these artificial values can be easily sorted out. We used over 100 values from a single AFM measurement of a sample and did at least two measurements. Only for the sample BGO Brand/Böhm 1962 it was just possible to get one useful measurement because this 54-year-old sample might be contaminated a little over the time with various (non-ionic) substances that prevent wrinkling. For the calculation of the average in-plane modulus for one sample, we combined all values from the single measurements. It is worth to mention that the given error margins represent the variations of the in-plane modulus within a sample

due to structural heterogeneities and not the error of the measurement. Together with the extracted wrinkling wavelength the following values were used to calculate the in-plane moduli:

$$E_s = 3.12 \pm 0.09 \text{ MPa.}$$

$$\nu_s = 0.5, \text{ see Ref. [20]}$$

$$\nu_p = 0.197, \text{ see Ref. [23]}$$

$$h = 0.7 \text{ nm, see Ref. [24]}$$

E_s was obtained by averaging the Young's moduli measured from 22 different samples.

4. Results and discussion

For the preparation of HGO [3] graphite is suspended in an excess of concentrated sulfuric acid and NaNO_3 is added to trigger the intercalation reaction [25]. Thereafter, KMnO_4 is added for the oxidation. The oxidant is constantly available in high concentrations. The predominant functional groups for HGO are hydroxyl, epoxy and organosulfate groups at both sides of the carbon plane and carboxyl groups at the edges and over-oxidized sites [8,26–28]. The most widely accepted structural model for HGO was proposed by Lerf et al. [8]. This model was supplemented by organosulfate groups by Eigler et al. [27]. The acidic groups, especially the organosulfates, contribute to the negative surface charge which enables spontaneous delamination by osmotic swelling in water even at low pH values [28]. By addition of a base to a golden suspension of HGO it turns dark in seconds, which is supposed to be caused by a rearrangement of the functional groups and the conglomeration of aromatic clusters [29,30].

In the Brodie method fuming HNO_3 is dropped onto a mixture of graphite and KClO_3 (KClO_3 can be replaced by NaClO_3 to prevent the formation of insoluble KClO_4 [31]). Intercalation and oxidation start concomitantly. Only small amounts of the oxidant are locally formed in situ. Therefore, it is commonly believed that the oxidation has to be repeated several times to attain the critical degree of functionalization which is required for its delamination under basic conditions. When samples are functionalized beyond what is needed for delamination we refer to them as being over-functionalized. The most widely accepted model for BGO was proposed by Szabó et al. [9] and includes hydroxyl, epoxy, phenolic and quinone groups. Since there are no highly acidic groups, such as organosulfates, in BGO, the addition of a base is required for the deprotonation which then triggers delamination. The darkening of BGO by the addition of a base is comparatively slow [31].

Since the spatial variation of functional groups in GO samples is linked to the kinetics of the oxidation as discussed above, even small variations of the synthesis protocol within a given method (BGO or HGO) might have significant effects on the GO samples produced. In particular, reaction time, concentration of the reactants and temperature are crucial factors. Therefore, samples from various laboratories were included in the comparison. The selection includes two samples that were oxidized under identical conditions. While HGO Feicht was purified in the ordinary way by dialysis, HGO Feicht extracted is obtained by extraction with the help of 1-dodecylamine [28]. The organic modifier was then removed with NaOH in ethanol. As already mentioned, NaOH is expected to trigger some rearrangement reactions which can also lead to carbon loss as described by Dimiev et al. [32] and a deeply black HGO type is obtained. Moreover, a “historical” sample prepared in the laboratory of H.-P. Böhm in 1962 was included in the selection (BGO Brand/Böhm 1962). This sample was prepared by Brodie's method and most likely was oxidized four times [18].

Since the in-plane modulus drops drastically when oxidizing graphene ($\sim 1000 \text{ GPa}$ [33,34]), it appears to be a parameter that very sensitively reveals structural changes when going from graphene to GO (compare BGO Feicht 2nd ox, BGO Feicht 3rd ox in

Table 1) and consequently subtle structural differences are revealed of various types of GO (compare BGO Szabó 2nd ox, BGO Feicht 2nd ox in Table 1). The changes in the in-plane modulus thereby reflects the degree of rehybridization of the carbon bonds from sp^2 to sp^3 , the type of functional group involved in this rehybridization, and also defects in the 2-dimensional lattice related to local over-oxidation.

Functionalization was quantified by the integrals of deconvolved solid-state NMR peaks (see Fig. S1–S8 in supporting information). The degree of functionalization was taken as the ratio of the sum of sp^3 signals and the sum of all ^{13}C signals. According to the literature, the NMR signals at 60 ppm, 70 ppm and 130 ppm are assigned to epoxy, hydroxyl groups, and aromatic carbons, respectively [8]. Organosulfates have isotopic shifts of 60 ppm or 70 ppm and are therefore superimposed on the epoxy- and hydroxyl signals [28]. Although acid/base titrations of GO provided clear evidence for carboxylic acid groups, they amount only to 0.05 wt% [35] which is below detection limit of NMR if the sample is not ^{13}C -enriched [26].

BGO samples are oxidized stepwise and allow identifying a steady decrease of in-plane moduli with progressive oxidation (Table 1; BGO Feicht 2nd ox, BGO Feicht 3rd ox). Surprisingly, the degree of functionalization of the 54-year-old sample (BGO Brand/Böhm 1962) is still high. As it is well known that UV-light can reduce GO by the release of CO_2 accompanied by the creation of over-oxidized sites, a significant decomposition would have been expected over all these years. As expected by the highest number of oxidation steps, the in-plane modulus for this compound was found to be lowest within the BGO samples.

The in-plane moduli for HGO samples are found to be consistently lower than for BGO samples. The oxidation of graphite by the one-step Hummers/Offeman's method is obviously more thorough than by Brodie's method, which can be explained by a higher concentration of oxidizer. This most likely will include both, over-functionalization and over-oxidation. A less defective state of BGO allows to explain an earlier observed crystalline swelling of this material in most solvents (except water) as compared to osmotic swelling of HGO [36]. Moreover, the full-width at half-maximum of the peaks in the ^{13}C solid-state NMR spectra of BGO samples are consistently smaller than for HGO (see Fig. S1–S6 and Table S2 in supporting information) indicating more homogeneous domains of functional groups in BGO. The samples HGO Talyzin and HGO Feicht are consistent with the fact that an increasing degree of functionalization decreases the in-plane modulus. Despite the pronounced difference in optical appearance, the in-plane moduli of HGO Feicht and HGO Feicht extracted are only slightly different (320 GPa and 295 GPa, respectively). However, due to the significantly lower degree of functionalization of HGO Feicht extracted, a significantly higher in-plane modulus would have been expected. The lower in-plane modulus observed, might be related to base-induced rearrangement and CO_2 releasing deoxygenation reactions [32,37] leading to over-oxidized domains.

While BGO and HGO samples largely differ in respect to their in-plane moduli, the degree of functionalization varies by less than 20%. This might suggest that the HGO in-plane moduli are mostly affected by over-oxidized sites.

For HGO Eigler in-plane moduli of GO and μm -Raman measurements (see Fig. S9 in supporting information) for graphene chemically derived of this sample are in contradiction to the above described trend. Raman measurements indicate a rather low defect concentration of <1% [17]. As has, however, been pointed out by Cançado et al. “some defects do not give rise to the D-peak but change other Raman peaks and peak intensities” [16]. Cançado et al., moreover, suggest that Raman spectroscopy should be complemented with other independent probes to gain a more complete

Table 1

Values for the wrinkling wavelength from the 2-dimensionally Fourier transformed AFM-images for different GO samples and the calculated in-plane moduli with their corresponding variances. Additionally, integrals of the deconvolved peaks in the ^{13}C -solid-state NMR measurements of different GO samples are tabulated.

Sample	HGO Talyzin	HGO Feicht	HGO Eigler	HGO Feicht extracted	BGO Szabó 2nd ox	BGO Feicht 2nd ox	BGO Feicht 3rd ox	BGO Brand/Böhm 1962
Wrinkling wavelength/nm	136 ± 21	132 ± 14	109 ± 11	127 ± 19	160 ± 28	154 ± 19	145 ± 17	128 ± 14
In-plane modulus/GPa	363 ± 163	320 ± 101	189 ± 64	295 ± 133	599 ± 267	534 ± 185	427 ± 155	293 ± 99
Relative standard deviation/%	45	32	34	45	45	35	36	34
Integral $\delta_{150} = 130$ ppm C aromatic, conjugated double-bond	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Integral $\delta_{150} = 70$ ppm Hydroxyl, organosulfate	0.60	0.97	0.78	0.52	0.57	0.54	0.57	0.68
Integral $\delta_{150} = 60$ ppm Epoxy, organosulfate	1.20	1.50	0.91	0.27	0.97	0.87	1.24	1.41
Degree of functionalization/%	64	71	63	44	62	59	64	68

picture of the nature of defects. In-plane moduli, as presented here, may indeed turn out to be such a powerful independent probe. Moreover, HGO Eigler has a sulfur content of 4.55 wt% according to combustion elemental analysis, therefore the total weight of organosulfate accounts for about 11 wt% which is double the amount of organosulfate in HGO Feicht [27,28]. The investigated functional groups are substantially different due to the much higher amount of organosulfate groups accounting for high local electrostatic repulsion. That observation suggests that types of functional groups also differently alter the in-plane modulus [38–40], leading to a decreased in-plane modulus here. The lowest in-plane modulus of HGO Eigler may consequently be attributed to a combination of defects that are unable to activate the D-band in the Raman process as well as a higher amount of organosulfate groups.

The local variance of the in-plane moduli within a single platelet of GO can be directly visualized via the regularity of the wrinkles in the AFM images (Fig. 1). The wrinkling frequencies can be determined reliably by a Fourier transformation of $1.5\ \mu\text{m} \times 1.5\ \mu\text{m}$ areas. The mechanical heterogeneity consequently can be pinned down to this spatial resolution. The average in-plane values given in Table 1 and discussed above are based on measuring two independently prepared AFM-samples. For each sample more than 100 in-plane values were extracted, whereas both different areas on the same and on different platelets were taken into account yielding very good statistics.

The pronounced variance of the in-plane moduli reflects the heterogeneity of the GO comprising both functionalization and over-oxidized sites. Increasing the number of functional groups and defects related to over-oxidation will both lower the in-plane modulus. Both the differences in average values and the large variances observed clearly stress that there is no such thing as a GO compound. The mechanical properties significantly scatter at all length scales (within domains on a single platelet, from platelet to platelet in a sample, and even more so between samples prepared

with (slightly) different synthesis protocols).

5. Conclusion

Since the underlying heterogeneities in the structure of GO are inherent to the oxidation process, a single phase GO material cannot be prepared. Therefore, GO should be rather considered as a class of materials than a component. It can be concluded that statements like “prepared by a modified Hummers/Offeman method” or “oxidized overnight” should not be regarded sufficient. Instead, most detailed descriptions of preparation methods and analysis of chemical functionality are required.

Besides these more general concerns, the remarkably high in-plane modulus of BGO Szabó 2nd ox which is higher than the typical value observed for chemically derived graphene (480 GPa [11]) could make it a superior filler for the mechanical enhancement of water-borne polymer-nanocomposites.

Finally, the simplicity of the wrinkling method renders it suitable for in-process control required to tailor GO synthesis for particular applications.

Acknowledgements

The authors are deeply indebted to Prof. Dr. A. Lerf for providing the “historical” GO sample prepared in the laboratory of Prof. Dr. Hanns-Peter Böhm. Andreas Schedl is gratefully acknowledged for interesting discussions about the PDMS preparation and the support with the tensile test device. P. Feicht would like to thank Christian Kuttner for his support with programming IGOR and Coico for her help making the pictures of the wrinkled samples. T. Szabó and P. Feicht would like to thank the Kropfmühl AG for providing the flake graphite. S. Eigler acknowledges the German Research Council via Grant Nos. EI938/3-1 and SFB953 for financial support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.065>.

References

- [1] B.C. Brodie, Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désagrégation du Graphite, *Ann. Chim. Phys.* 45 (1855) 351–353.
- [2] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481–1487.
- [3] J. William, S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [4] G. Charpy, Sur la formation de l'oxyde graphitique et la définition du graphite, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* 148 (1909) 920–923.
- [5] U. Hofmann, A. Frenzel, E. Csálán, Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen, *Liebigs Ann. Chem.* 510 (1934) 1–41.
- [6] G. Ruess, Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd), *Monatsh. Für Chem.*

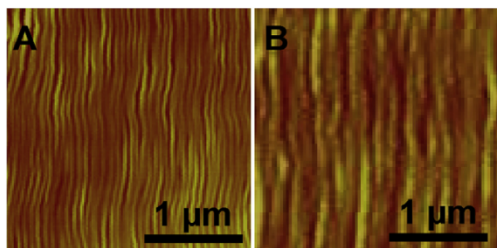


Fig. 1. AFM images of wrinkles with a low variance (A; HGO Eigler) and a high variance (B; BGO Feicht 2nd ox).

- 76 (1947) 381–417.
- [7] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, A new structure model of graphite oxide, *Carbon* 26 (1988) 357–361.
 - [8] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4477–4482.
 - [9] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, et al., Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2740–2749.
 - [10] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, et al., The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon* 50 (2012) 275–282.
 - [11] D.A. Kunz, P. Feicht, S. Gödrich, H. Thurn, G. Papastavrou, A. Fery, et al., Space-resolved in-plane moduli of graphene oxide and chemically derived graphene applying a simple wrinkling procedure, *Adv. Mater.* 25 (2013) 1337–1341.
 - [12] S. You, S.M. Luzan, T. Szabó, A.V. Talyzin, Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide, *Carbon* 52 (2013) 171–180.
 - [13] A.V. Talyzin, A. Klechikov, M. Korobov, A.T. Rebrikova, N.V. Avramenko, M.F. Gholami, et al., Delamination of graphite oxide in a liquid upon cooling, *Nanoscale* 7 (2015) 12625–12630.
 - [14] M.V. Korobov, A.V. Talyzin, A.T. Rebrikova, E.A. Shilayeva, N.V. Avramenko, A.N. Gagarin, et al., Sorption of polar organic solvents and water by graphite oxide: thermodynamic approach, *Carbon* 102 (2016) 297–303.
 - [15] B. Rezaei, N. Severin, A.V. Talyzin, J.P. Rabe, Hydration of bilayered graphene oxide, *Nano Lett.* 14 (2014) 3993–3998.
 - [16] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, et al., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196.
 - [17] S. Eigler, M. Enzelberger-Heim, S. Grimm, P. Hofmann, W. Kroener, A. Geworski, et al., Wet chemical synthesis of graphene, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3583–3587.
 - [18] H.P. Böhm, W. Scholz, Der “Verpuffungspunkt” des Graphitoxids, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 335 (1965) 74–79.
 - [19] B.C. Brodie, Über das Atomgewicht des Graphits, *Ann. Der Chem. Und Pharm.* 114 (1860) 6–24.
 - [20] H. Huang, J.Y. Chung, A.J. Nolte, C.M. Stafford, Characterizing polymer brushes via surface wrinkling, *Chem. Mater.* 19 (2007) 6555–6560.
 - [21] M. Pretzl, A. Schweikart, C. Hanske, A. Chiche, U. Zettl, A. Horn, et al., A lithography-free pathway for chemical microstructuring of macromolecules from aqueous solution based on wrinkling, *Langmuir* 24 (2008) 12748–12753.
 - [22] <http://www.scilab.org/>, (n.d.). <http://www.scilab.org/>.
 - [23] Q. Peng, S. De, Mechanical properties and instabilities of ordered graphene oxide C60 monolayers, *RSC Adv.* 3 (2013) 24337.
 - [24] J.W. Suk, R.D. Piner, J. An, R.S. Ruoff, Mechanical properties of monolayer graphene oxide, *ACS Nano* 4 (2010) 6557–6564.
 - [25] W. Rüdorff, U. Hofmann, Über Graphitsalze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 238 (1938) 1–50.
 - [26] W. Cai, R.D. Piner, F.J. Stadermann, S. Park, M.A. Shaibat, Y. Ishii, et al., Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphene oxide, *Science* 321 (2008) 1815–1817.
 - [27] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, A. Hirsch, Sulfur species in graphene oxide, *Chem. A Eur. J.* 19 (2013) 9490–9496.
 - [28] P. Feicht, D.A. Kunz, A. Lerf, J. Breu, Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction, *Carbon* 80 (2014) 229–234.
 - [29] A. Clauss, R. Plass, H.P. Böhm, U. Hofmann, Untersuchungen zur Struktur des Graphitoxids, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 291 (1957) 205–220.
 - [30] H.P. Böhm, A. Clauss, G. Fischer, U. Hofmann, Surface properties of extremely thin graphite lamellae, in: *Proc. Fifth Conf. Carbon*, Elsevier, 1962, pp. 73–80.
 - [31] H.P. Böhm, W. Scholz, Vergleich der Darstellungsverfahren für Graphitoxid, *Liebigs Ann. Chem.* 691 (1965) 1–8.
 - [32] A.M. Dimiev, L.B. Alemany, J.M. Tour, Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model, *ACS Nano* 7 (2013) 576–588.
 - [33] O.L. Blakslee, Elastic constants of compression-annealed pyrolytic graphite, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 3373.
 - [34] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 (2008) 385–388.
 - [35] U. Hofmann, E. König, Untersuchungen über Graphitoxid, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 234 (1937) 311–336.
 - [36] A.V. Talyzin, T. Hausmaninger, S. You, T. Szabó, The structure of graphene oxide membranes in liquid water, ethanol and water–ethanol mixtures, *Nanoscale* 6 (2014) 272–281.
 - [37] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, et al., Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4490–4493.
 - [38] Q. Zheng, Z. Li, Y. Geng, S. Wang, J.-K. Kim, Molecular dynamics study of the effect of chemical functionalization on the elastic properties of graphene sheets, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 7070–7074.
 - [39] Q. Zheng, Y. Geng, S. Wang, Z. Li, J.-K. Kim, Effects of functional groups on the mechanical and wrinkling properties of graphene sheets, *Carbon* 48 (2010) 4315–4322.
 - [40] Q. Peng, L. Han, J. Lian, X. Wen, S. Liu, Z. Chen, et al., Mechanical degradation of graphene by epoxidation: insights from first-principles calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 19484–19490.

6.2.2. Supporting Information

Systematic Evaluation of Different Types of Graphene Oxide in Respect to Variations in their In-plane Modulus

*P. Feicht, R. Siegel, H. Thurn, J. W. Neubauer, M. Seuss, T. Szabó, A. V. Talyzin, C. Halbig, S. Eigler, D. A. Kunz, A. Fery, G. Papastavrou, J. Senker, J. Breu**

SUMMARY OF THE SYNTHESIS PARAMETER OF THE DIFFERENT GO SAMPLES.

Table S1. Summary of the reaction parameters.

	Graphite particle size/ μm	Oxidant	Acid	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Oxidation time/ h
HGO Eigler	300-425	KMnO_4	H_2SO_4	< 10	38
HGO Talyzin	74	NaNO_3 KMnO_4	H_2SO_4	20-35	4
HGO Feicht	125-250	NaNO_3 KMnO_4	H_2SO_4	RT	15
HGO Feicht extracted	125-250	NaNO_3 KMnO_4	H_2SO_4	RT	15
BGO Brand/Böhm 1962	n.a.	HNO_3 KClO_3	HNO_3	60	72-96
BGO Szabo 2 nd ox	250-500	HNO_3 NaClO_3	HNO_3	0-RT-60	46
BGO Feicht 2 nd ox	250-500	HNO_3 NaClO_3	HNO_3	0-RT-60	36
BGO Feicht 3 rd ox	250-500	HNO_3 NaClO_3	HNO_3	0-RT-60	54

DECONVOLUTION OF NMR SPECTRA

NMR spectra

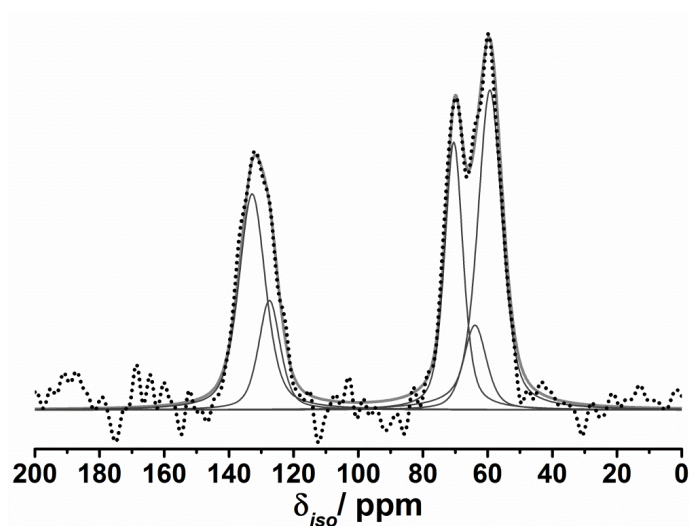


Figure S 5 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of HGO Talyzin with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

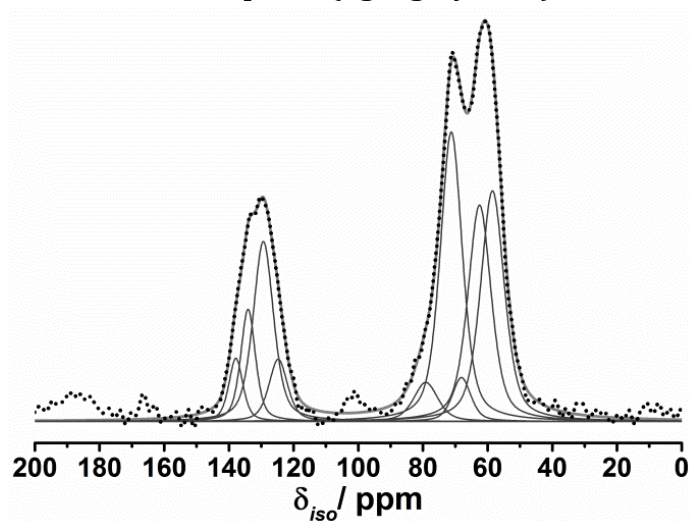


Figure S 6 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of HGO Feicht with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

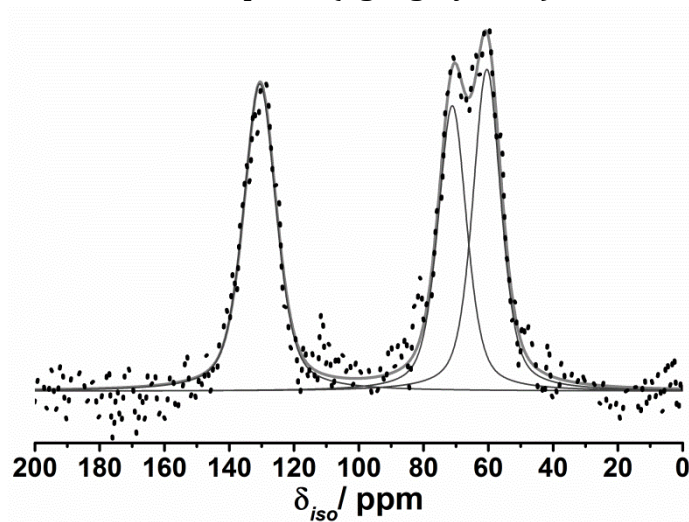


Figure S 7 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of HGO Eigler with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

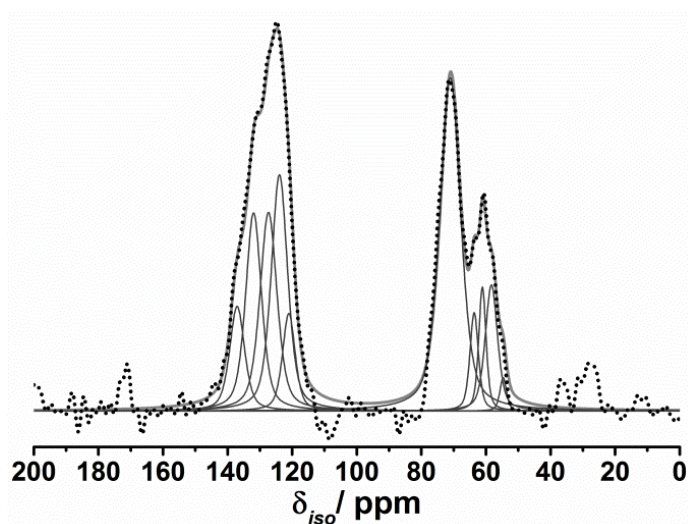


Figure S 8 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of HGO Feicht extracted with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

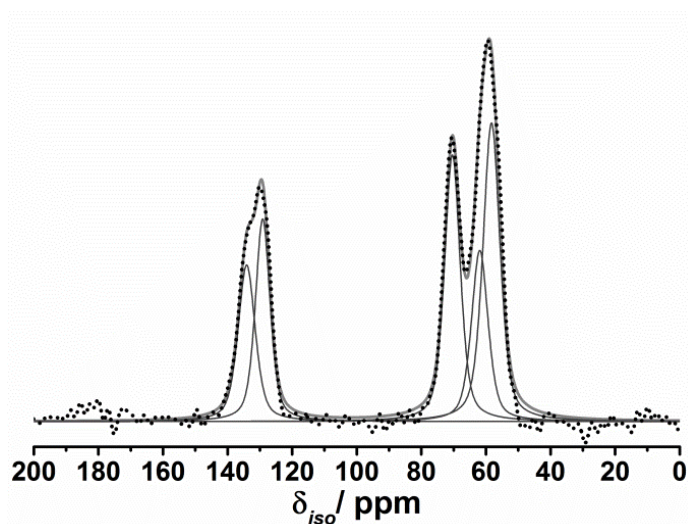


Figure S 9 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of BGO Szabó 2nd ox with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

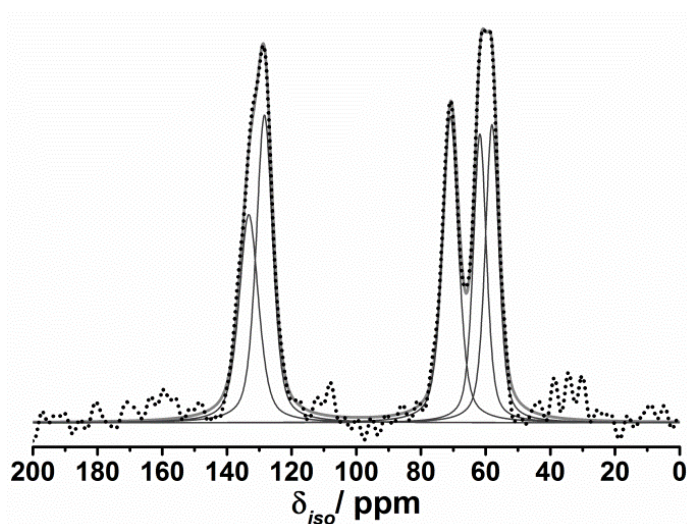


Figure S 10 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of BGO Feicht 2nd ox with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

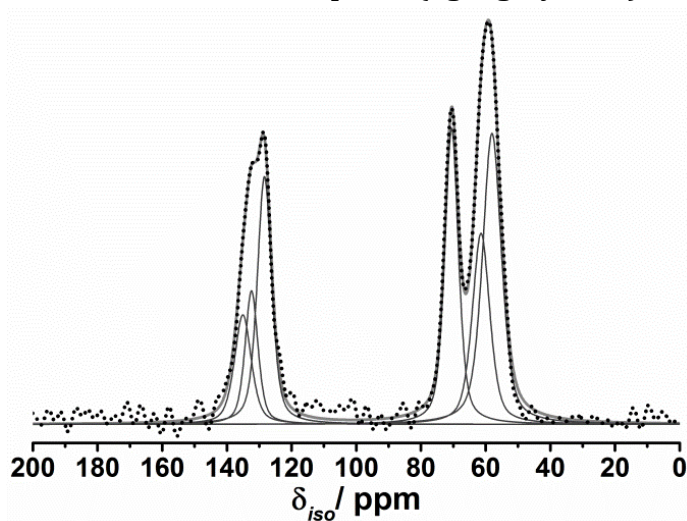


Figure S 11 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of BGO Feicht 3rd ox with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line).

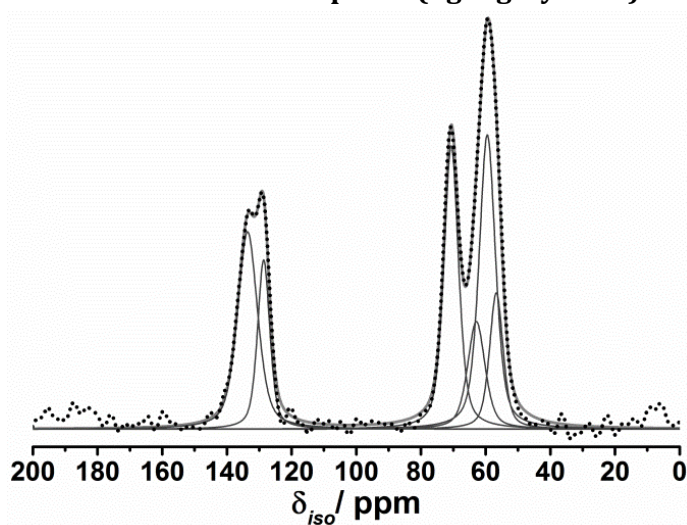


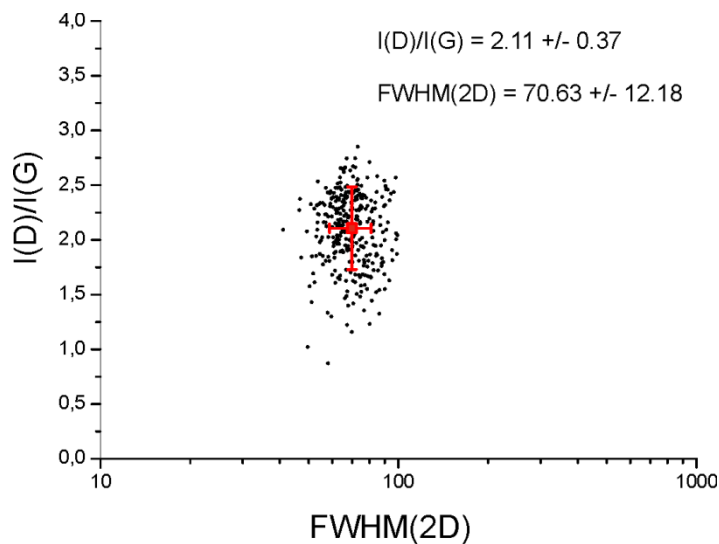
Figure S 12 ^{13}C solid state NMR spectra (dotted line) of BGO Brand/Böhm 1962 with the deconvoluted peaks (light grey lines) and their sum (dark grey line). FWHM values were averaged and rounded.

Table S2. FWHM values of the peaks in the ^{13}C -solid-state NMR spectra.

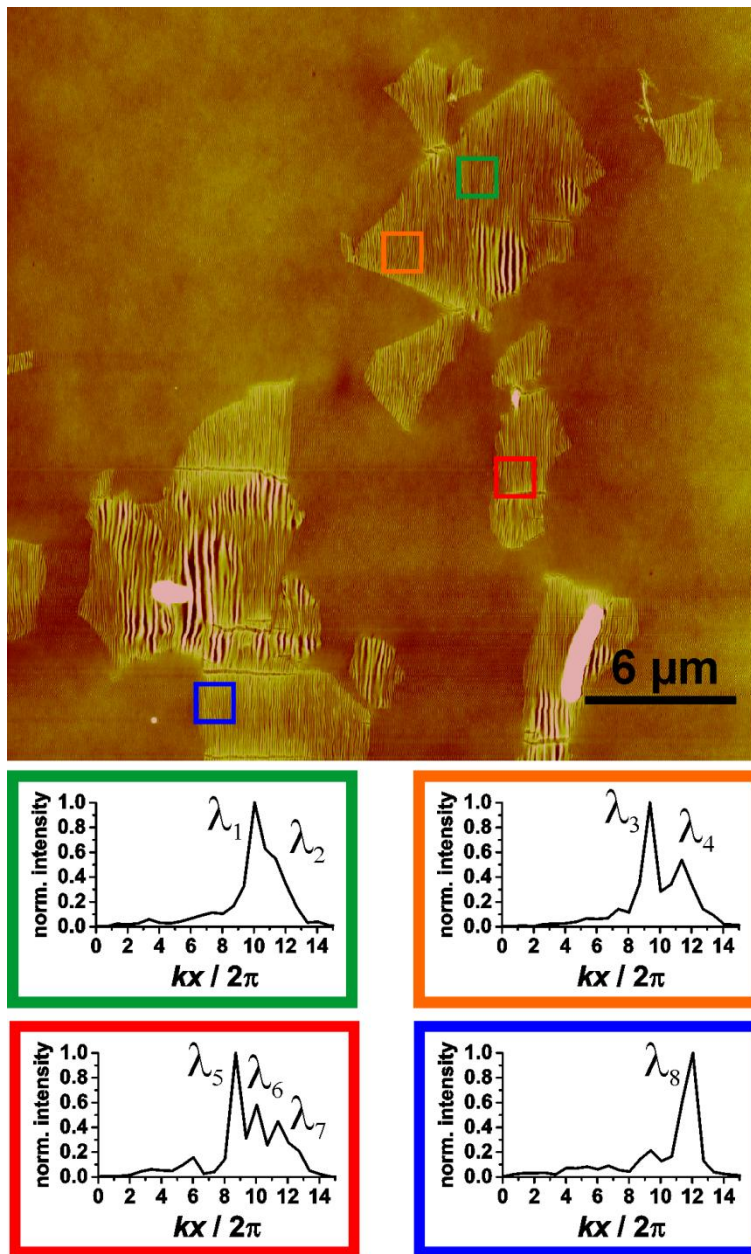
	HGO Talyzin	HGO Feicht	HGO Eigler	HGO Feicht extracted	BGO Szabó 2 nd ox	BGO Feicht 2 nd ox	BGO Feicht 3 rd ox	BGO Brand/Böhm 1962
FWHM (130 ppm) /ppm	14	15	12	17	10	10	10	10
FWHM (70 ppm) /ppm	9	11	13	8	7	6	6	6
FWHM (60 ppm) /ppm	11	12	13	11	10	9	8	9

EVALUATION OF RAMAN SPECTRA

The evaluation of the Raman spectra and the calculation of the defect densities were done according to literature.¹ $I(\text{D})/(\text{G})$ of 2.1 gained from the average values of the spectra was used for the calculation of a defect density of 0.8% (Figure S 13).

**Figure S 13. $I(\text{D})/I(\text{G})$ ratio of chemically reduced HGO Eigler spectra vs. FWHM of the 2D peak; data from spectra of a Langmuir-Blodgett film.****AFM IMAGES AND INTENSITY PROFILES AFTER 2D-FT OF THE WRINKLED SAMPLES**

The $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ AFM pictures were divided into 20×20 sub-areas. For each $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ sub-area a 2D-FT was performed and the intensity was normalized to its maximum. The 2D-FT of the chosen areas differs in position of peak maxima, the number of peak maxima and the width of the peaks. Occurrence of more than one maximum indicates different in-plane moduli in the selected area due to local heterogeneities in the distribution of the functional groups and defects. All maxima above an intensity of 0.4 were taken into account. As an example, we assigned every wavelength in the selected areas fulfilling this restriction and calculated its corresponding in-plane modulus (Fig. S 10).



$\lambda_1 = 110$ nm; $E_1 = 180$ GPa
 $\lambda_2 = 87$ nm; $E_2 = 89$ GPa
 $\lambda_3 = 111$ nm; $E_3 = 185$ GPa
 $\lambda_4 = 87$ nm; $E_4 = 89$ GPa
 $\lambda_5 = 115$ nm; $E_5 = 206$ GPa
 $\lambda_6 = 110$ nm; $E_6 = 180$ GPa
 $\lambda_7 = 87$ nm; $E_7 = 89$ GPa
 $\lambda_8 = 83$ nm; $E_8 = 78$ GPa

Figure S 14. AFM picture of a wrinkled HGO Eigler sample and the averaged intensity profiles of the $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ areas after 2D-Fourier transformation.

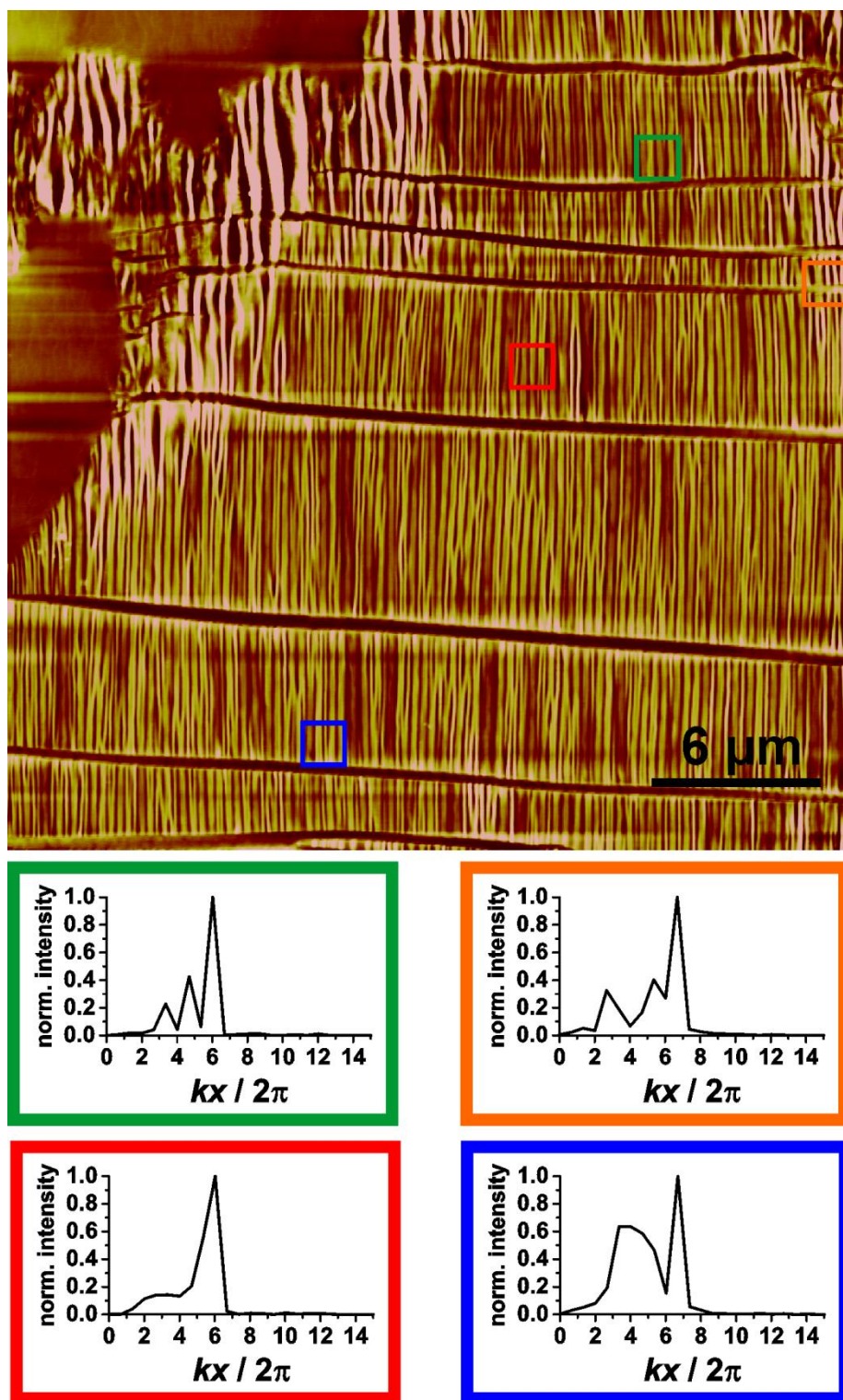


Figure S 15. AFM picture of a wrinkled HGO Talyzin sample and the averaged intensity profiles of the $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ areas after 2D-Fourier transformation.

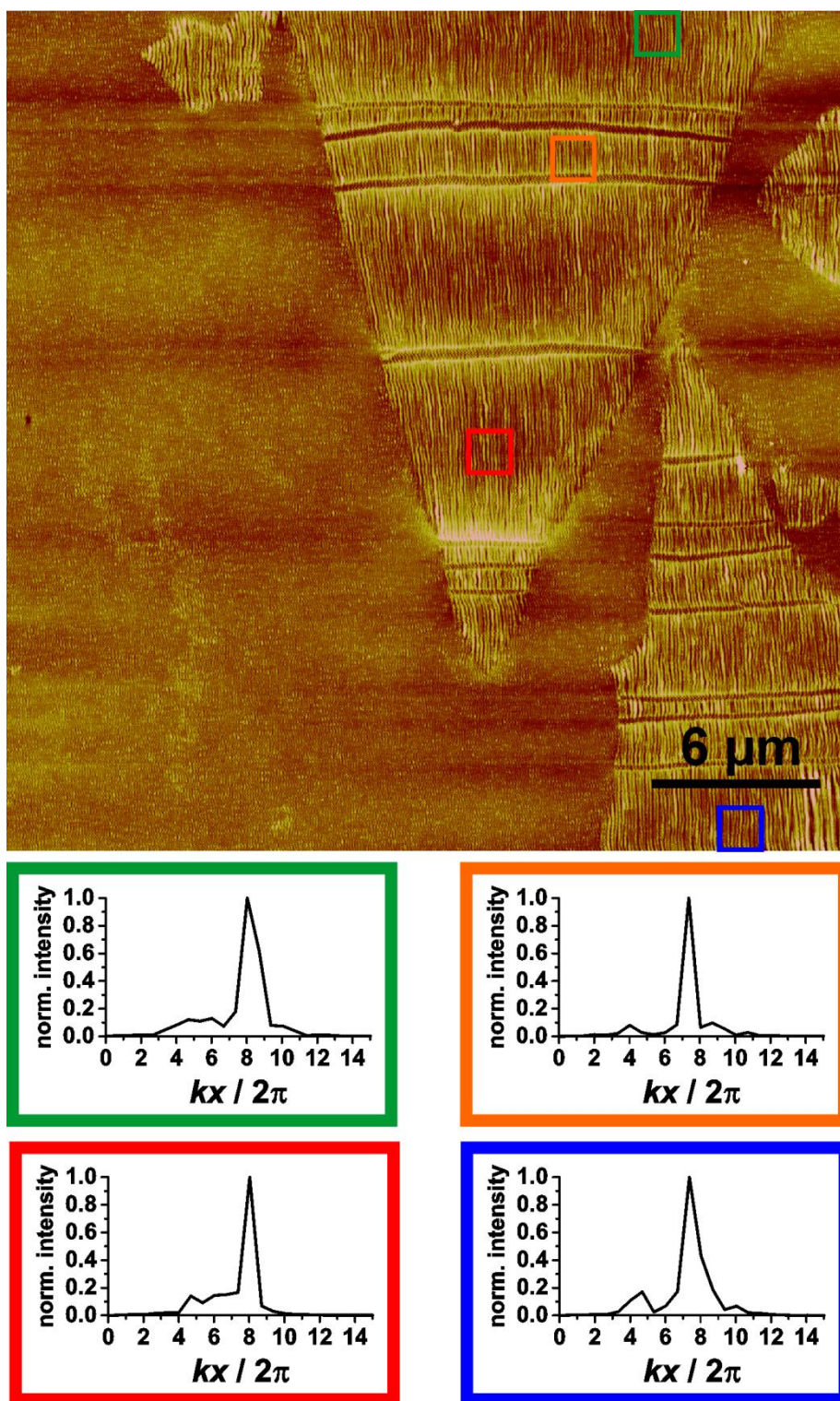


Figure S 16. AFM picture of a wrinkled HGO Feicht sample and the averaged intensity profiles of the $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ areas after 2D-Fourier transformation.

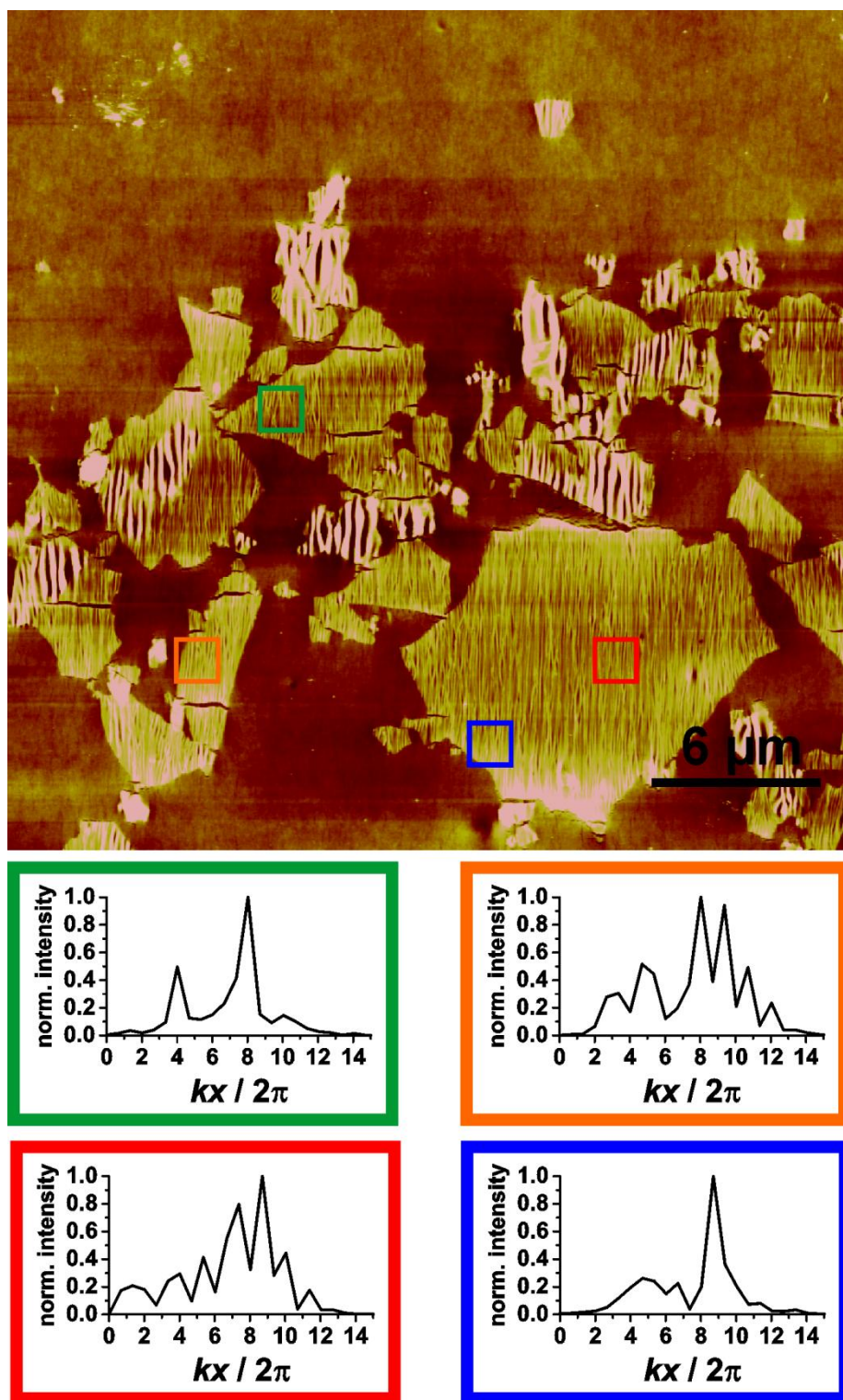


Figure S 17. AFM picture of a wrinkled HGO Feicht extracted sample and the averaged intensity profiles of the $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ areas after 2D-Fourier transformation.

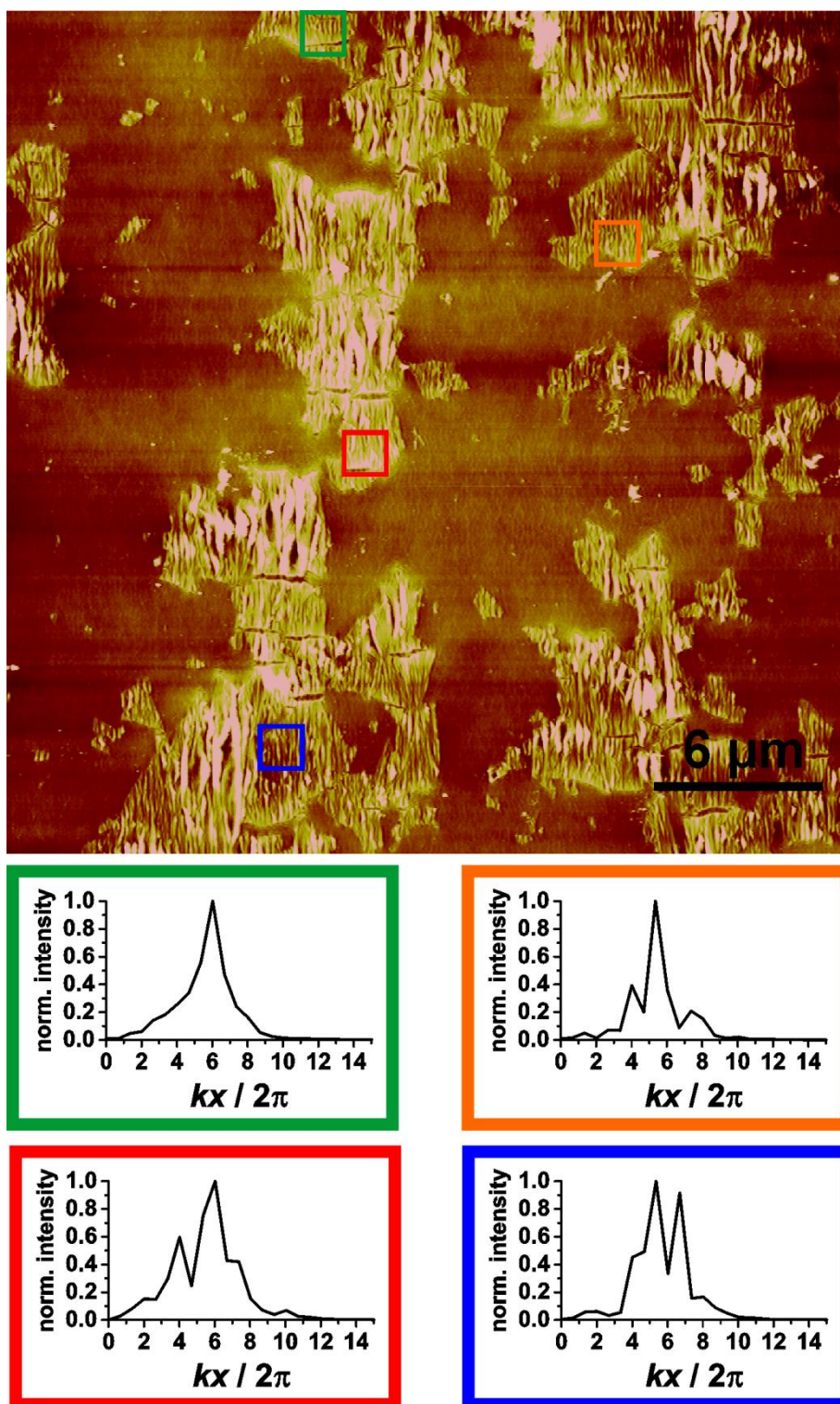


Figure S 18. AFM picture of a wrinkled BGO Szabo 2nd ox sample and the averaged intensity profiles of the 1.5 x 1.5 μm^2 areas after 2D-Fourier transformation.

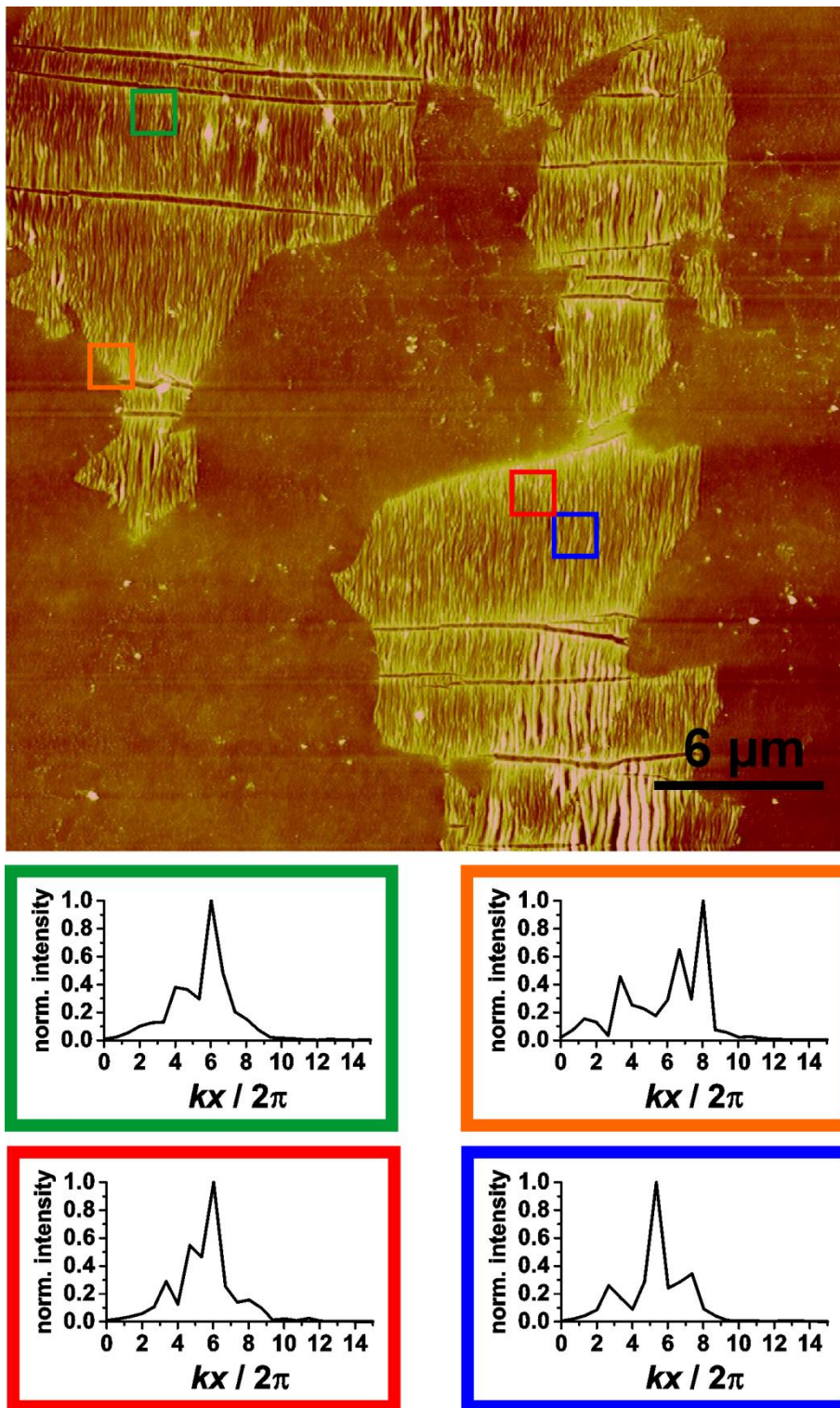


Figure S 19. AFM picture of a wrinkled BGO Feicht 2nd ox sample and the averaged intensity profiles of the 1.5 x 1.5 μm² areas after 2D-Fourier transformation.

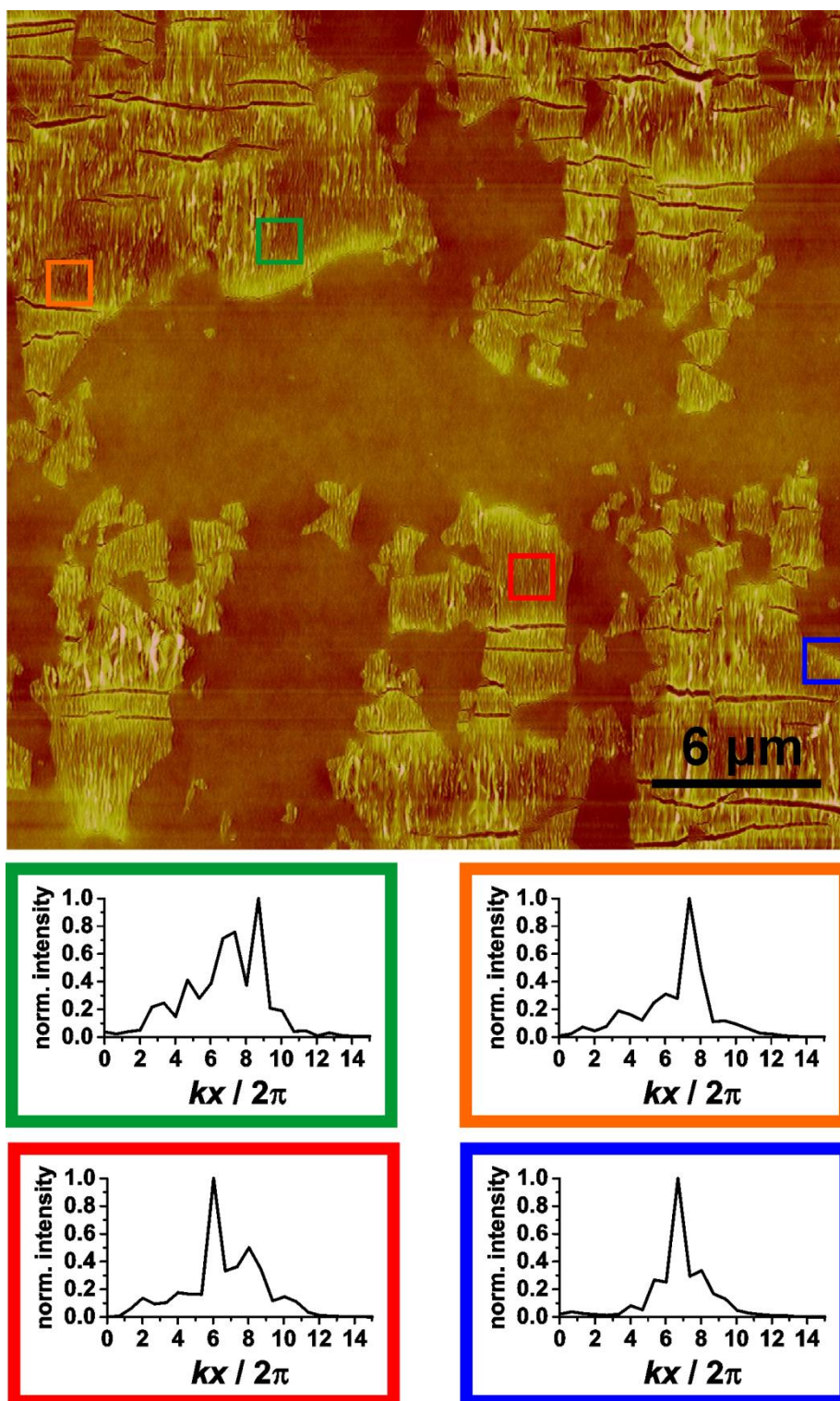


Figure S 20. AFM picture of a wrinkled BGO Szabo 3rd ox sample and the averaged intensity profiles of the 1.5 x 1.5 μm^2 areas after 2D-Fourier transformation.

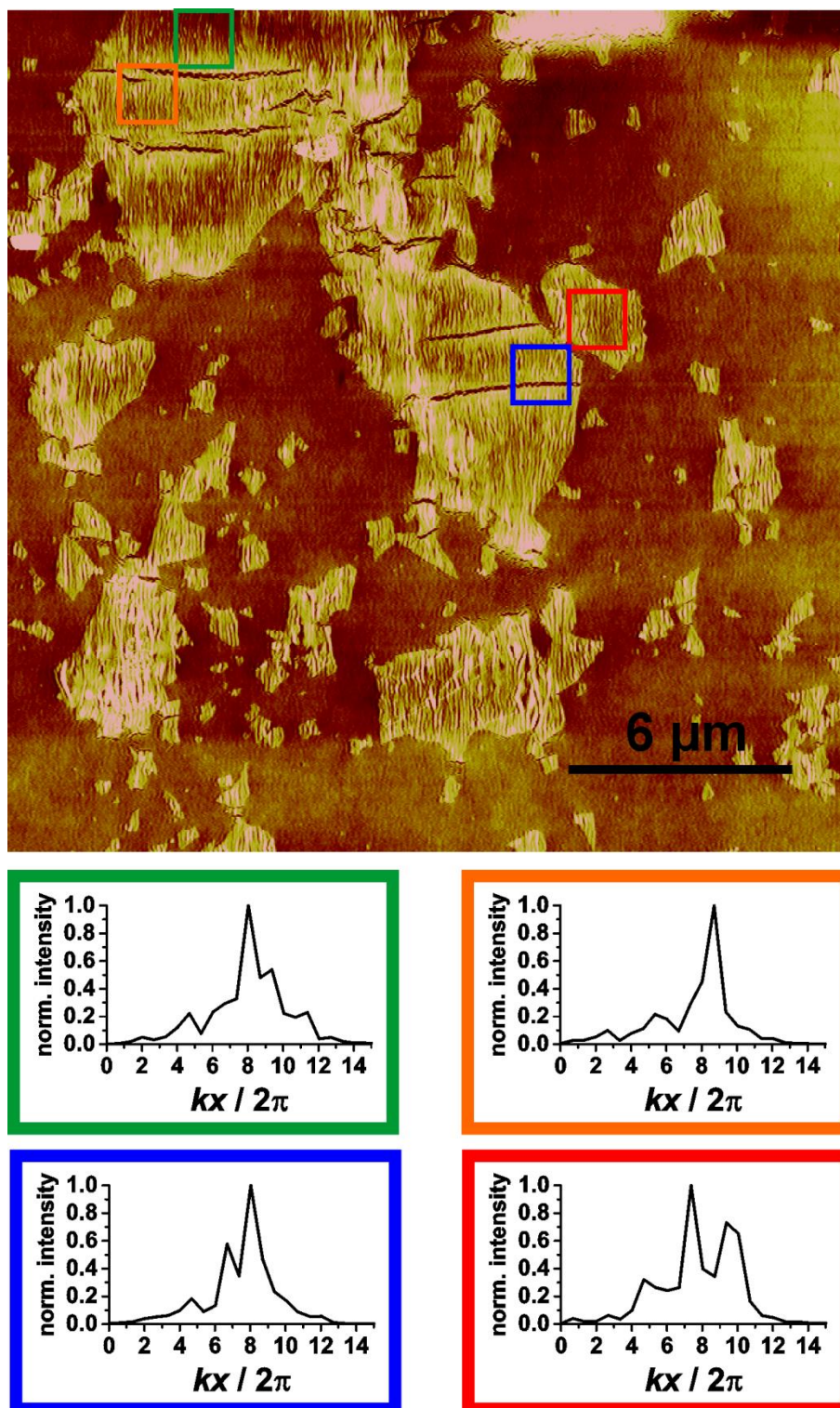


Figure S 21. AFM picture of a wrinkled BGO Brand/Böhm 1962 sample and the averaged intensity profiles of the $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$ areas after 2D-Fourier transformation.

LITERATURE

1. Eigler, S.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Hofmann, P.; Kroener, W.; Geworski, A.; Dotzer, C.; Röckert, M.; Xiao, J.; Papp, C.; *et al.* Wet Chemical Synthesis of Graphene. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3583–3587.

6.3. Einfache und skalierbare Ein-Schritt-Herstellung von organisch modifiziertem Graphitoxid über eine zwei-Phasen-Extraktion

Patrick Feicht,^[a] Daniel A. Kunz,^[a] Anton Lerf,^[b] Josef Breu^{[a]*}

Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction

Erschienen in:

Carbon **2014**, *80*, 229-234

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth

[b] Walther-Meißner-Institut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Walther-Meißner-Straße 8, 85748 München

* josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Das Konzept dieser Publikation wurde von Prof. Dr. *Josef Breu*, Prof. Dr. *Anton Lerf* und mir erarbeitet. Ich führte sämtliche Synthesen und Messungen durch, bis auf die AFM-Messung, die *Daniel A. Kunz* übernahm. Verfasst wurde diese Publikation von Prof. Dr. *Josef Breu*, Prof. Dr. *Anton Lerf* und mir.

Mein Eigenanteil beläuft sich auf ca. 80 %.

6.3.1. Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction

CARBON 80 (2014) 229–234

Available at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction

Patrick Feicht^a, Daniel A. Kunz^a, Anton Lerf^b, Josef Breu^{a,*}^a Department of Inorganic Chemistry I, University of Bayreuth, Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth, Germany^b Walther-Meißner-Institut der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Walther-Meißner-Straße 8, 85748 Munich, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2014

Accepted 16 August 2014

Available online 23 August 2014

ABSTRACT

The time-consuming purification of graphene oxide (GO) including reduction of the excessive ionic strength represents a serious bottleneck for its mass production. Moreover, for the application as a filler in polymer nanocomposites, the hydrophilic GO has to be organophilized by cation exchange, e.g. with alkylammonium. Here, we propose a facile one-step process that produces highly delaminated organically modified GO suspended in various organic solvents and which spares any additional purification steps. The organically modified GO is instead directly extracted from the oxidation mixture into diethyl ether with the help of 1-dodecylamine. The organically modified GO can then be transferred into a broad variety of organic solvents. Elemental analysis shows the extracted GO to be highly pure and atomic force microscopy images suggest that surprisingly, the material was even delaminated.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

While graphite oxide has been known for 150 years [1], only more recently has its delaminated form, graphene oxide (GO), attracted considerable interest as a reinforcing filler in nanocomposites due to its remarkable mechanical [2–6] and thermal properties [7–10] as well as an intermediate for the production of graphene [11–15]. Unfortunately, all well-established synthesis protocols established by Brodie [16], Staudenmaier [17], and Hummers/Offeman [18] require an extremely time-consuming purification step in which the large excess of ionic side products and excess reactants originating from the previous intercalation and oxidation steps are removed. In particular the reduction of ionic strength is indispensable to achieve delamination of GO via osmotic swelling [19]. Therefore GO is usually washed excessively

either with diluted hydrochloric acid and water or is dialyzed for several weeks with repeated exchange of the dialysis medium. Both purification methods are exceedingly waste-water-intensive and vastly time-consuming methods, rendering this purification step a bottleneck and hamper large scale industrial fabrication.

Optimization of the performance of nanocomposites additionally requires the adjustment of the surface tension of the filler and the hydrophobic matrix. Hydrophobization of GO can be achieved by covalent bonding of alkyl chains to the hydroxyl- and/or carboxyl-groups on the basal planes or edges, respectively. The reagents for ester- or etherification are, however, extremely water-sensitive. Therefore, prior to covalent modification, GO has to be dried [20] which inevitably will induce aggregation into band-like structures where the huge basal surfaces partially overlap and external

* Corresponding author.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.061>

0008-6223/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

surfaces are converted into interlamellar space. Disaggregation of such restacked GO platelets requires, if possible at all, intense ultrasonication, which breaks the platelets and decreases the aspect ratio [21]. Alternatively, the hydrophobization of GO can be done by a cation exchange of internal and external cations with long chain alkylammonium or alkylamines [22–25]. While most work in this direction focused on the characterization of the intercalation compounds, to our knowledge Liang et al. [25] were the only ones who have applied cation exchange to facilitate suspension of GO in chloroform. In this work, however, lyophilized GO was purified prior to hydrophobization by washing and subsequent dialysis.

To explore the full potential of GO-polymer-nanocomposites, stable suspensions in a variety of organic solvents (polar to non-polar) would be highly desirable for solution blending with various polymer matrices. These suspensions, moreover, should be readily available in larger quantities while the GO should be delaminated to the greatest possible extent to maximize the aspect ratio and the specific interface area [26]. Certainly most ambitious, purification steps should be avoided to minimize waste and make the process as technically benign as possible.

Here, we propose a one-step process that produces highly delaminated organically modified GO suspended in various organic solvents and which spares any additional purification steps. The organically modified GO is instead directly extracted from the reaction mixture with the help of alkylammonium.

2. Experimental

Graphite flakes (Reinstflocke (RFL) 99.5) were provided by Kropfmühl AG. All chemicals were of analytical grade and used without further purification.

Graphene oxide (GO) was prepared by a modified Hummers/Offeman method [18]. In a typical experiment flake graphite (10 g, 125–250 μm) and sodium nitrate (10 g) were mixed with concentrated sulfuric acid (300 mL, 98%). Subsequently, potassium permanganate (30 g) was interspersed over a period of 3 h and the reaction was kept at room temperature for 12 h. Thereafter, the mixture was slowly poured into ice-cooled deionized water (300 mL) and hydrogen peroxide (30%) was then added until the solution turned golden. The suspension was mixed with the same volume of ethyl alcohol and various amounts of 1-dodecylamine (12AM). Afterwards, GO modified with 12AM (GO12AM) could be extracted into diethyl ether. To further reduce impurities, traces of ions carried over into the organic phase may be extracted in an optional step with 100 mL of water (GO12AM W). In a final step the desired organic solvent was added and the diethyl ether was removed by distillation.

As a reference, a fraction of the GO was purified in the traditional way by repeated (3 \times) washing/centrifugation followed by a dialysis to an ionic conductivity of 2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Post purification, this GO was cation exchanged with an excess of 12AM, the precipitate was then washed with water and dried for elemental analysis (dGO12AM).

Elemental analysis was performed at the Bayreuth Center for Ecology and Environmental Research using ICP-OES.

Topographic AFM imaging was conducted using an Asylum Research MFP3D™ AFM operating in intermittent contact mode (silicon cantilever with a typical spring constant $k_c = 46 \text{ Nm}^{-1}$). The samples were prepared by drop-casting of diluted (0.01 mg mL^{-1}) GO and GO12AM suspensions in water and 2-butanone, respectively, onto a silicon wafer.

Textured, restacked, samples were prepared by slowly drying more concentrated suspensions (1 mg mL^{-1}) on glass slides and Powder X-ray diffraction (PXRD) patterns were obtained using nickel filtered $\text{Cu-K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$) on a Bragg-Brentano-type diffractometer (XPERT-PRO, PANalytical B.V.) equipped with an X'Celerator Scientific RTMS detector.

^{13}C and ^{15}N MAS solid-state NMR spectra were recorded at ambient temperature on an Avance II 300 (Bruker) spectrometer operating at resonance frequencies of 75.5 MHz (^{13}C) and 30.4 MHz (^{15}N). The samples were packed in 4-mm ZrO_2 rotors which were mounted in standard triple-resonance MAS probes (Bruker). The ^{13}C spectra were measured with a standard one-pulse sequence and Spinal-64 proton decoupling during acquisition. The observation of the ^{15}N signal was made using a cross polarization transfer via the proton bath. The ^{13}C signals were referenced with respect to tetramethylsilane. For ^{15}N signals nitromethane was used.

The cation exchange capacity (CEC) was determined for two different samples of GO, which had been purified by dialysis, by means of a photometric method applying a Varian Cary 3 UV-Vis spectrometer and $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ as a dye. CuSO_4 (99.99+%) and triethylenetetramine (>97%, trien) were purchased from Sigma Aldrich. The preparation of the complex and the CEC measurements were performed according to procedures described in detail in the literature [27,28]. The samples were centrifuged and 3 mL of the supernatant were transferred into plastic cuvettes. The adsorption was measured using monochromatic light at 577 nm. The CEC was measured to be $3.34 \pm 0.02 \text{ mmol g}^{-1}$. Since the CEC of GO is known to depend on the pH and the ionic strength [29], these parameters were fixed prior to the CEC determination. First the ionic strength was fixed to 0.025 M by addition of a NaCl-solution. Then the pH of the suspension was adjusted to 3, the lowest value where GO is still colloidal stable and complete cation exchange is assured, by addition of 0.01 M HCl. At pH = 0, as given in the reaction mixture, the CEC is expected to be slightly lower. The CEC as determined by the copper complex method appears high at any given pH compared to both literature values [30] and the CEC of 1.32 mmol g^{-1} determined at pH = 0 by the ammonium content. At this stage only some potential explanations can be given: At such a low pH the copper complex might no longer be stable and copper might coordinate directly to GO in excess to cation exchange. Alternatively, lateral interactions of complex cations might trigger adsorption in excess of the actual CEC.

3. Results and discussion

Following oxidation of graphite in a modified Hummers/Offeman procedure, the organically modified GO (GO12AM) is directly extracted from this harsh, highly acidic (pH = 0) and concentrated reaction mixture of extremely high ionic

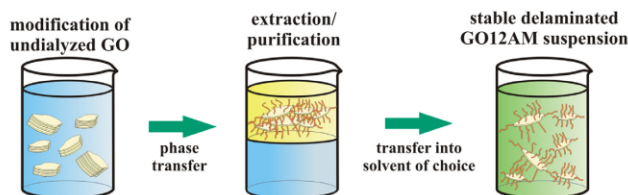


Fig. 1 – Modification of undialyzed GO and its phase transfer into a solvent of choice with a concomitant purification. (A color version of this figure can be viewed online.)

strength without prior purification or washing steps (Fig. 1). The GO is organically modified in this reaction mixture by addition of an ethanolic solution of 12AM.

Ethanol not only serves as a solvent for 12AM but it is also capable of suspending both GO as well as GO12AM, and in this way it assists ion exchange of the internal and external surfaces. Subsequently, GO12AM is extracted into diethyl ether simply by shaking. Since the extraction is selective for GO12AM, concomitantly GO12AM is purified from side products of the oxidation reaction. An optional additional washing step of the ethereal phase with water can be added at this point in order to remove some traces of coextracted ions. Interestingly, the suspension in diethyl ether is not stable; nevertheless, the partition coefficient of organically modified GO is completely on the side of the ethereal phase. Additional extractions do not increase the yield. Tedious separations by repeated redispersion of GO followed by centrifugation as required by conventional purification paths is unnecessary. While the phase transfer method presented here allows for a quantitative conversion into GO, the yields obtained by dialysis typically are in the range of 50–80%. After successful extraction, the suspension of GO12AM in diethyl ether can be mixed with a broad variety of organic solvents and diethyl ether can be distilled off. The whole phase-transfer step including the purification will take about 10 min. Thus, the production of organically modified GO is about one thousand times faster than for instance dialysis followed by hydrophobization. Upscaling of the method is straight forward, as a proof of principle we produced a batch of 200 g of GO12AM without having to compromise on the quality. Preliminary tests also suggest that this phase-transfer method may be extended to other alkyl- or arylamine modifiers that appear more favorable for compounding in a desired polymer matrix, e.g. phenyl ethyl amine for dispersing GO in polystyrene.

To determine the optimum for an efficient extraction, the amount of amine is varied in the range between 40% and 320% of the CEC as determined at pH = 3. To shift the equilibrium to GO12AM, the minimum amount of amine needed is 80% of the CEC. As indicated by CHN elemental analysis of the extracted samples, only half of this amount is actually adsorbed to GO in equilibrium. Additional amine offered remains in the reaction mixture and is not extracted. The optimum amount is therefore self-regulating; a surplus may be used to be on the safe side but is not necessary.

In GO the amount of exchangeable cations is controlled by the ionic strength and the pH [29]. A reliable determination of

the CEC is only possible down to a minimum pH = 3, the extraction, however, takes place at a pH = 0. It is therefore expected that the CEC in the extraction medium is considerably lower and it may be that the maximum amine adsorption capacity indeed represents the CEC in this more acidic medium. The amount of 12AM in GO12AM is about 20 wt% as calculated from the nitrogen content as determined by CHN elemental analysis. This corresponds to a CEC of 1.32 mmol g^{-1} of GO. As expected, this value is indeed much lower than the CEC as determined by the copper complex method as it corresponds to the CEC at pH = 0. Since the acidic functional groups of GO with $\text{pK}_a > 4$ [31] are expected to be protonated in a semi-dilute sulfuric acid and not giving rise to a CEC at all, it is surprising that such large quantities of ammonium are bound. A potential explanation for a considerable CEC persisting to such low pH values would be that organosulfates are present in GO as a crucial structural motif [32] since organosulfates can have pK_a values below –3 and thus will not be protonated by semi-dilute sulfuric acid. Similar C/S and C/N molar ratios of about 40, as found by elemental analysis, would be in line with this view and might suggest that indeed organosulfate groups would correlate with the amount of ammonium bound by cation exchange.

Generally, 12AM may be attached to the GO surface either by Coulomb interactions between the ammonium cation and the acidic functional groups on the surfaces of GO [24] or by reaction with the epoxy groups via a nucleophilic attack at which an alcohol and a secondary amine [11] would be formed. While the occurrence of an optimum amine amount for extraction already corroborates the ionic interaction mode, MAS solid-state NMR spectroscopy was applied to further corroborate this bonding mode. The ^{13}C MAS solid-state NMR of purified, dialyzed GO (Fig. 2 black line) shows peaks at $\delta = 61 \text{ ppm}$, 71 ppm and 134 ppm , which can be assigned to epoxy groups, tertiary alcohols and double bonds, respectively [33,34].

The broad and less intense peak at 190 ppm is sometimes claimed to originate from carbonyl groups [12]. By spinning the sample at different rpm, it may, however, be identified as a sideband. For GO12AM additional peaks are observed in the ^{13}C MAS solid-state NMR (Fig. 2 red line) in the region from 16 ppm to 43 ppm which can be assigned to CH_3 - and CH_2 -groups of 12AM. The relative intensities of the signals originating from the GO framework are unaltered indicating that no chemical grafting of the amine to the functional groups of the GO occurred. Any nucleophilic attack of the amine to the epoxy group would be expected to decrease

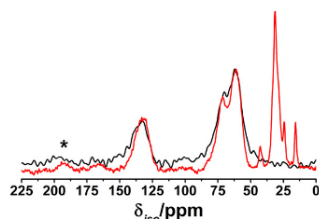


Fig. 2 – ^{13}C MAS solid-state NMR of GO purified by dialysis (black line) and GO12AM (red line) with a spinning side band marked as *. (A color version of this figure can be viewed online.)

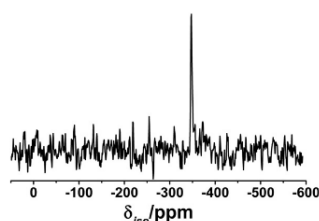


Fig. 3 – ^{15}N MAS solid-state NMR of GO12AM.

the intensity of the 61 ppm peak while concomitantly the 71 ppm signal for alcohols would be expected to increase. In addition, the only signal at -347 ppm in the ^{15}N MAS solid-state NMR (Fig. 3) may be assigned to an ammonium approving that the alkylamine is solely bound electrostatically. This bonding type furthermore allows for simple subsequent removal of the modifier. The ammonium can easily be replaced by inorganic cations by being washed with any base that deprotonates the ammonium. The released amine can be separated by extraction or centrifugation. 12AM can also be

thermally removed from GO12AM above 250 °C according to TGA measurements (Fig. S9). Re-graphitization of the resulting reduced GO is of course possible at elevated temperatures [35].

While organically modified GO12AM flocculates in water, it shows excellent dispersibility in a variety of solvents having a Hansen solubility parameter δ_p ranging from 3 to 18 (Fig. 4).

Surprisingly, the extraction method not only produced large quantities of GO12AM but the phase transfer also turned out to be a very efficient way of purification. Manganese and sulfur impurity levels were in the same range as for traditionally purified, dialyzed GO exchanged with 1-dodecylammonium (dGO12AM). The monovalent cations potassium and sodium were, however, coextracted to a certain degree (Table 1). Since the CEC is satisfied at least to a large extent by alkylammonium, most likely, these cations are dissolved in water droplets attached to the surface of GO12AM. In line with this view, by an optional washing step of the ether-extract with water (GO12AM W) the concentration of the alkali cations could be reduced considerably to levels way below what is found in dGO12AM. The sulfur content could only be decreased slightly by washing. This might be related to the formation of organosulfates during the preparation of GO [32,36]. In the ^{13}C MAS solid-state NMR spectrum the signals for these organosulfates are expected at $\delta = 60$ ppm or 70 ppm [37] and hence are superimposed on epoxy- and hydroxyl signals, respectively. For comparison, Böhm and Scholz [36] reported an average value of 74 g kg^{-1} (7.4 wt%) of sulfate, corresponding to 40 mg g^{-1} sulfur content, for a GO prepared by the Hummers/Offeman method followed by washing with dilute hydrochloric acid and water. Accordingly, this phase transfer method leads to a rather pure product without needing time-consuming dialysis.

Dialyzed GO is known to delaminate via osmotic swelling of the interlayer cations [19]. A suitable analytical method to prove delamination is the atomic force microscopy (AFM) because of its high depth resolution in the sub nm range. Fig. 5A shows a representative AFM image of GO purified by

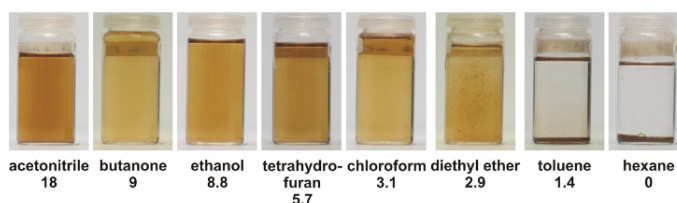


Fig. 4 – Photographs of GO12AM suspensions in a variety of solvents with their corresponding Hansen solubility parameter δ_p .

Table 1 – Impurity-contents of different GO12AM samples measured by ICP-OES.

	Manganese mg g^{-1}	Potassium mg g^{-1}	Sodium mg g^{-1}	Sulfur mg g^{-1}
GO12AM	0.549	0.422	0.343	20.56
GO12AM W	0.173	<0.024	0.100	18.004
dGO12AM	0.536	0.029	<0.024	29.304

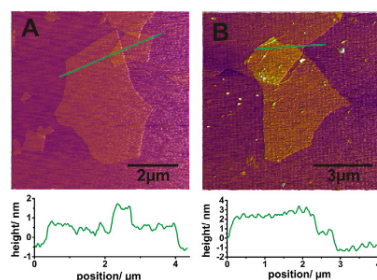


Fig. 5 – AFM images and cross-section of GO purified by dialysis (A) and GO12AM (B) lamella.

dialysis. The height of GO was measured to be 0.9 nm. This is in agreement with a d_{001} value of 0.83 nm (10.67°) for GO (Fig. 6) that was dried under ambient conditions leaving intercalated residue water. Since the height of a GO lamella would be expected to be ~ 0.6 nm [19], this indicates that the hydrated cations contribute to the height measured by AFM.

Surprisingly, GO12AM was also found to be delaminated. Fig. 5B and Figs. S1–S3 show representative AFM images of GO12AM samples obtained by drying suspensions in butanone. Figs. S4–S8 show samples obtained from other solvents. The cross-section (Fig. 5B) for most parts cuts over an area where two layers overlap (position < 2.5 μm) whereas at the right end a single layer is measured (position 2.5–3 μm). The thickness of each platelet is 1.8 nm which is twice the height of GO. The interlayer distance of GO12AM was measured to be 1.50 nm (5.88° ; Fig. 5 red line). Dékány et al. [23] assigned this d-spacing to a double layer arrangement of alkylammonium in the interlayer space. In the fully delaminated state the charge density of both external surfaces will carry half the charge density of the interlayer space. Consequently for organically modified delaminated GO, a monolayer of alkylammonium on both sides of the GO layer is expected with a height of 1.5 nm which is in good agreement with the height determined by AFM.

Lagaly and Malberg [38] have shown that long chain alkylammonium ($n_c \geq 10$) exchanged montmorillonite swell in polar solvents and even delaminate to a large extent in selected solvents like nitro-benzene. Upon wetting the alkyl chains were found to reorient from a flat to an upward

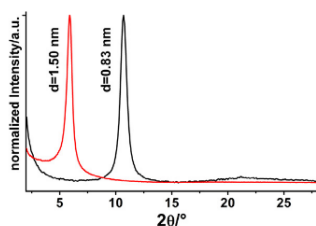


Fig. 6 – Powder X-ray diffraction pattern of GO (black line) and GO12AM (red line). (A color version of this figure can be viewed online.)

position. Swelling of alkylammonium intercalated GO with various solvents of different polarities (ethanol, toluene, cyclohexane, *n*-heptane and their binary mixtures) is also well documented [22] and large interlayer spacings of up to 45 Å were reported that suggest that eventually delamination may be expected [23]. The same authors, for instance, reported that in ethanol-cyclohexane mixtures organically modified GO might even be delaminated.

4. Conclusion

The facile one-step process presented here will render mass-production of organically modified GO technically more benign and environmentally more friendly. The method moreover, produces a superior pure, highly delaminated organically modified GO with a maximized aspect ratio and specific surface area. Stable suspensions in a broad variety of organic solvents may be obtained that will allow for solution compounding with many different polymer matrices.

With 12AM applied here, a Hansen solubility parameter higher than 3 was required. Preliminary tests suggest that this phase-transfer method may, however, be extended to other alkyl- or arylamine modifiers that assure dispersibility in more nonpolar solvents or appear more favorable for compounding in a desired polymer matrix.

Acknowledgements

This work was supported by the German Science Foundation (SFB 840). We are indebted to thank A. Fery for making the AFM- and to J. Senker for making NMR-equipment available. We also deeply appreciate the support of D. Hirsemann and D. Gunzelmann with recording solid-state NMR spectra. The authors would like to thank the Kropfmühl AG for providing the flake graphite. Finally, P. Feicht would like to thank Dr. Osamoch.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.061>.

REFERENCES

- [1] Brodie BC. Note sur un nouveau procédé pour la purification et la désaggrégation du graphite. *Ann Chim Phys* 1855;45:351–3.
- [2] Yang XM, Tu YF, Li LA, Shang SM, Tao XM. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2010;2:1707–13.
- [3] Goncalves C, Marques PAAP, Barros-Timmons A, Bdkin I, Singh MK, Emami N, et al. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *J Mater Chem* 2010;20:9927–34.
- [4] Suk JW, Piner RD, An J, Ruoff RS. Mechanical properties of mono layer graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4:6557–64.

- [5] Kunz DA, Feicht P, Gödrich S, Thurn H, Papastavrou G, Fery A, et al. Space-resolved in-plane moduli of graphene oxide and chemically derived graphene applying a simple wrinkling procedure. *Adv Mater* 2012;1337–41.
- [6] Li ZL, Young RJ, Kinloch IA. Interfacial stress transfer in graphene oxide nanocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:456–63.
- [7] Yu W, Xie HQ, Chen W. Experimental investigation on thermal conductivity of nanofluids containing graphene oxide nanosheets. *J Appl Phys* 2010;107. 094317-1-094317-6.
- [8] Im H, Kim J. Thermal conductivity of a graphene oxide-carbon nanotube hybrid/epoxy composite. *Carbon* 2012;50:5429–40.
- [9] Zhang K, Zhang Y, Wang SR. Effectively decoupling electrical and thermal conductivity of polymer composites. *Carbon* 2013;65:105–11.
- [10] Mu X, Wu X, Zhang T, Go DB, Luo T. Thermal transport in graphene oxide – from ballistic extreme to amorphous limit. *Sci Rep* 2014;4.
- [11] Bourlinos AB, Gournis D, Petridis D, Szabó T, Szeri A, Dékány I. Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids. *Langmuir* 2003;19:6050–5.
- [12] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45:1558–65.
- [13] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2009;4:217–24.
- [14] Zangmeister CD. Preparation and evaluation of graphite oxide reduced at 220 degrees C. *Chem Mater* 2010;22:5625–9.
- [15] Wang Y, Shi ZX, Yin J. Facile synthesis of soluble graphene via a green reduction of graphene oxide in tea solution and its biocomposites. *ACS Appl Mater Interfaces* 2011;3:1127–33.
- [16] Brodie BC. On the atomic weight of graphite. *Philos Trans Roy Soc Lond A* 1859;149:249–59.
- [17] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Ber dtsh chem Ges* 1899;31:1481–7.
- [18] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339.
- [19] Hofmann U, Frenzel A, Gsalán E. Die Konstitution der Graphitsäure und ihre Reaktionen. *Liebigs Ann Chem* 1934;510:1–41.
- [20] Stankovich S, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon* 2006;44:3342–7.
- [21] Qi XD, Zhou TN, Deng S, Zong GY, Yao XL, Fu Q. Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *J Mater Sci* 2014;49:1785–93.
- [22] Aragón F, Ruiz JC, MacEwan DMG. Beta-type interlamellar sorption complexes. *Nature* 1959;183:740–1.
- [23] Dékány I, Krüger-Grasser R, Weiss A. Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid Polym Sci* 1998;276:570–6.
- [24] Matsuo Y, Miyabe T, Fukutsuka T, Sugie Y. Preparation and characterization of alkylamine-intercalated graphite oxides. *Carbon* 2007;45:1005–12.
- [25] Liang Y, Wu D, Feng X, Muellen K. Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv Mater* 2009;21:1679–83.
- [26] Gao H, Shori S, Chen X, zur Loye HC, Ploehn HJ. Quantitative analysis of exfoliation and aspect ratio of calcium niobate platelets. *J Colloid Interface Sci* 2013;392:226–36.
- [27] Ammann L, Bergaya F, Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited. *Clay Miner* 2005;40:441–53.
- [28] Meier LP, Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner* 1999;47:386–8.
- [29] Szabó T, Tombácz E, Illés E, Dékány I. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon* 2006;44:537–45.
- [30] Szabó T, Szabo-Planka T, Jonas D, Nagy NV, Rockenbauer A, Dékány I. Intercalation and coordination of copper(II)-2,2'-bipyridine complexes into graphite oxide. *Carbon* 2014;72:425–8.
- [31] Dimiev AM, Alemany LB, Tour JM. Graphene oxide. origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano* 2013;7:576–88.
- [32] Eigler S, Dotzer C, Hof F, Bauer W, Hirsch A. Sulfur species in graphene oxide. *Chem Eur J* 2013;19:9490–6.
- [33] Lerf A, He HY, Riedl T, Forster M, Klinowski J. 13-C and 1-H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics* 1997;101:857–62.
- [34] He HY, Klinowski J, Forster M, Lerf A. Structure of graphite oxide revisited. *J Phys Chem B* 1998;102:4477–82.
- [35] Becerril HA, Mao J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2008;2:463–70.
- [36] Böhm HP, Scholz W. Vergleich der Darstellungsverfahren für Graphitoxyd. *Liebigs Ann Chem* 1966;691:1–8.
- [37] Hesse, M, Meier, H, Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 5th ed., 1995.
- [38] Lagaly G, Malberg R. Disaggregation of alkylammonium montmorillonites in organic solvents. *Colloids Surf* 1990;49:11–27.

6.3.2. Supporting Information

Content:

1. AFM images and cross section of GO12AM
 - a. from a suspension in butanone
 - b. from a suspension in THF
 - c. from a suspension in acetonitrile
2. Thermogravimetric analysis of GO12AM

1) AFM images and cross section of GO12AM

Topographic AFM imaging was conducted using different commercial AFMs (a) Dimension 3100 platform equipped with Nanoscope IV controller and a XY closed-loop scanner, b) Dimension 3100 platform equipped with Nanoscope V controller and a hybrid XYZ closed-loop scanner and c) a Dimension 3100 ICON) Bruker Inc., USA. The samples were prepared by drop-casting of diluted (0.01 mg mL^{-1}) GO12AM suspensions in different organic solvents onto a silicon wafer.

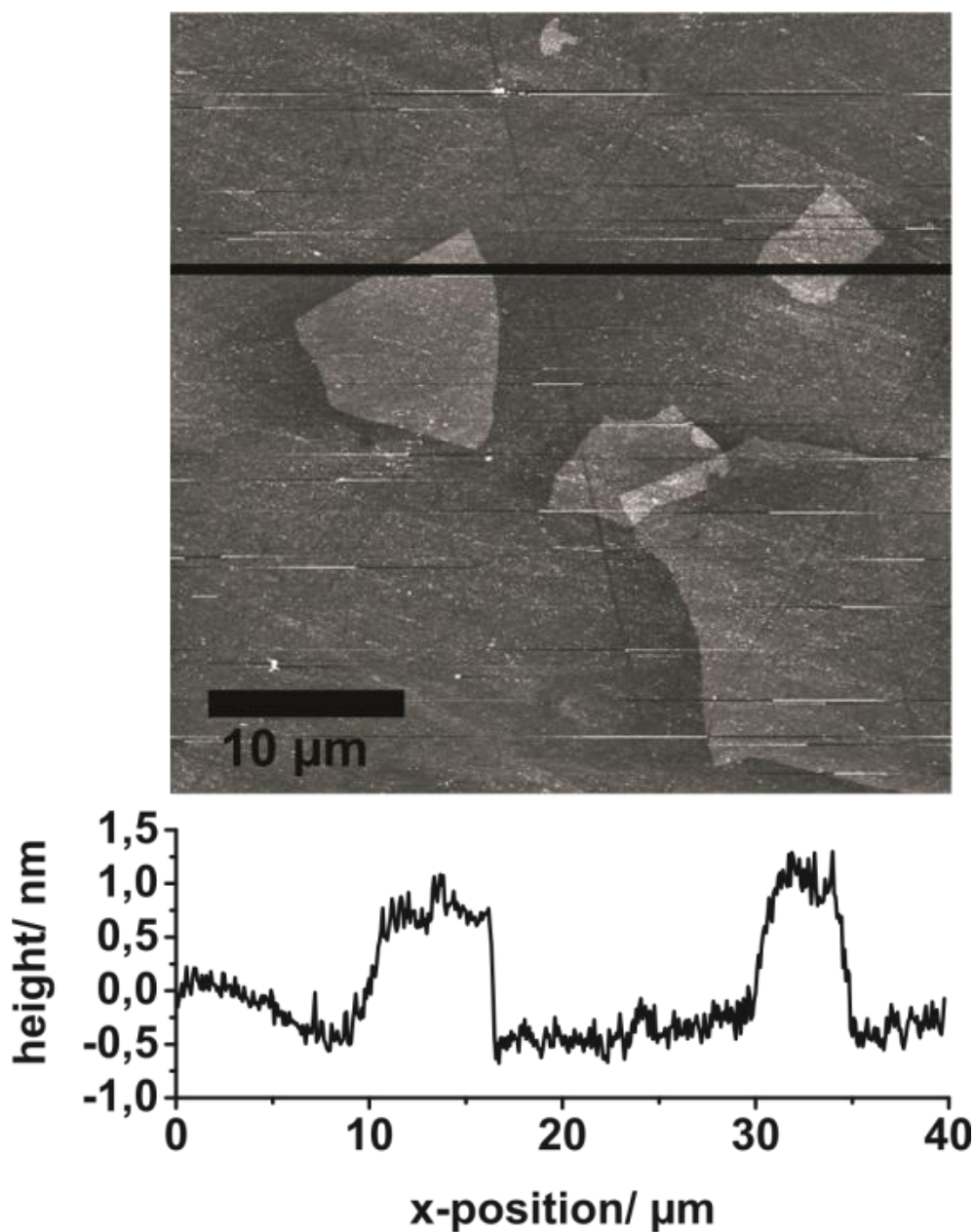
1a) from a suspension in butanone

Figure S22: AFM images and cross-section of G012AM samples obtained by drying a suspension in butanone.

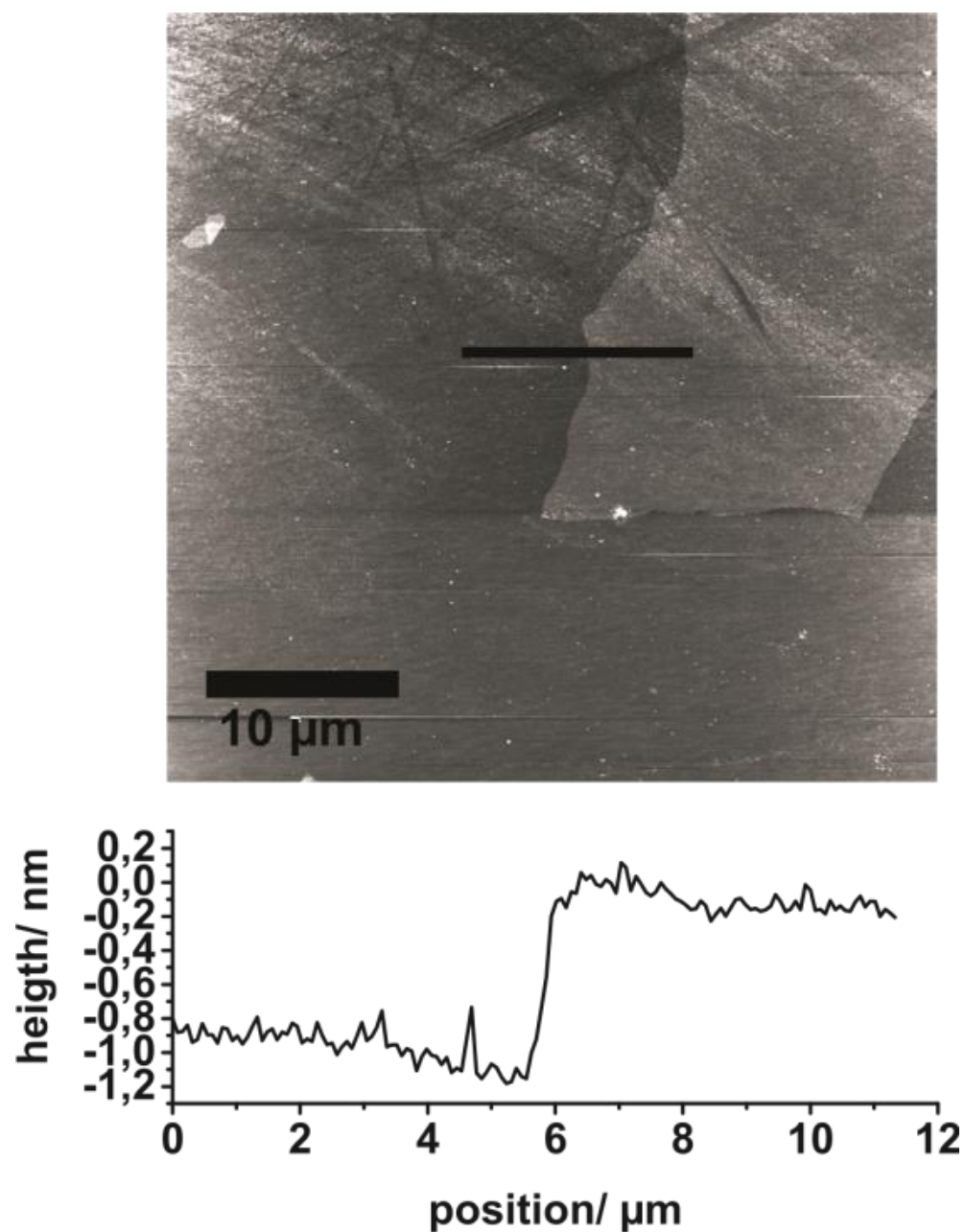


Figure S23: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in butanone.

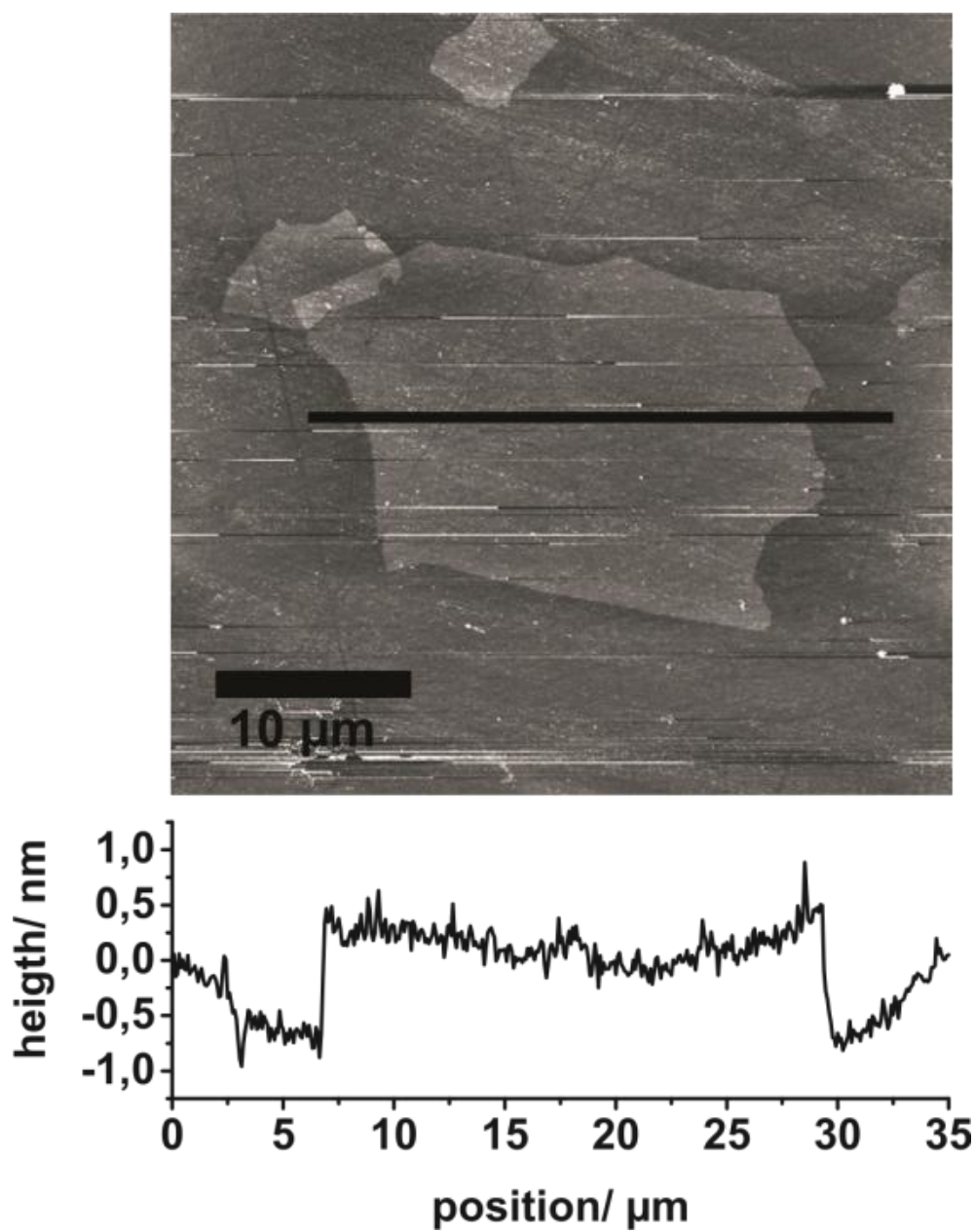


Figure S24: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in butanone.

1b) from a suspension in THF

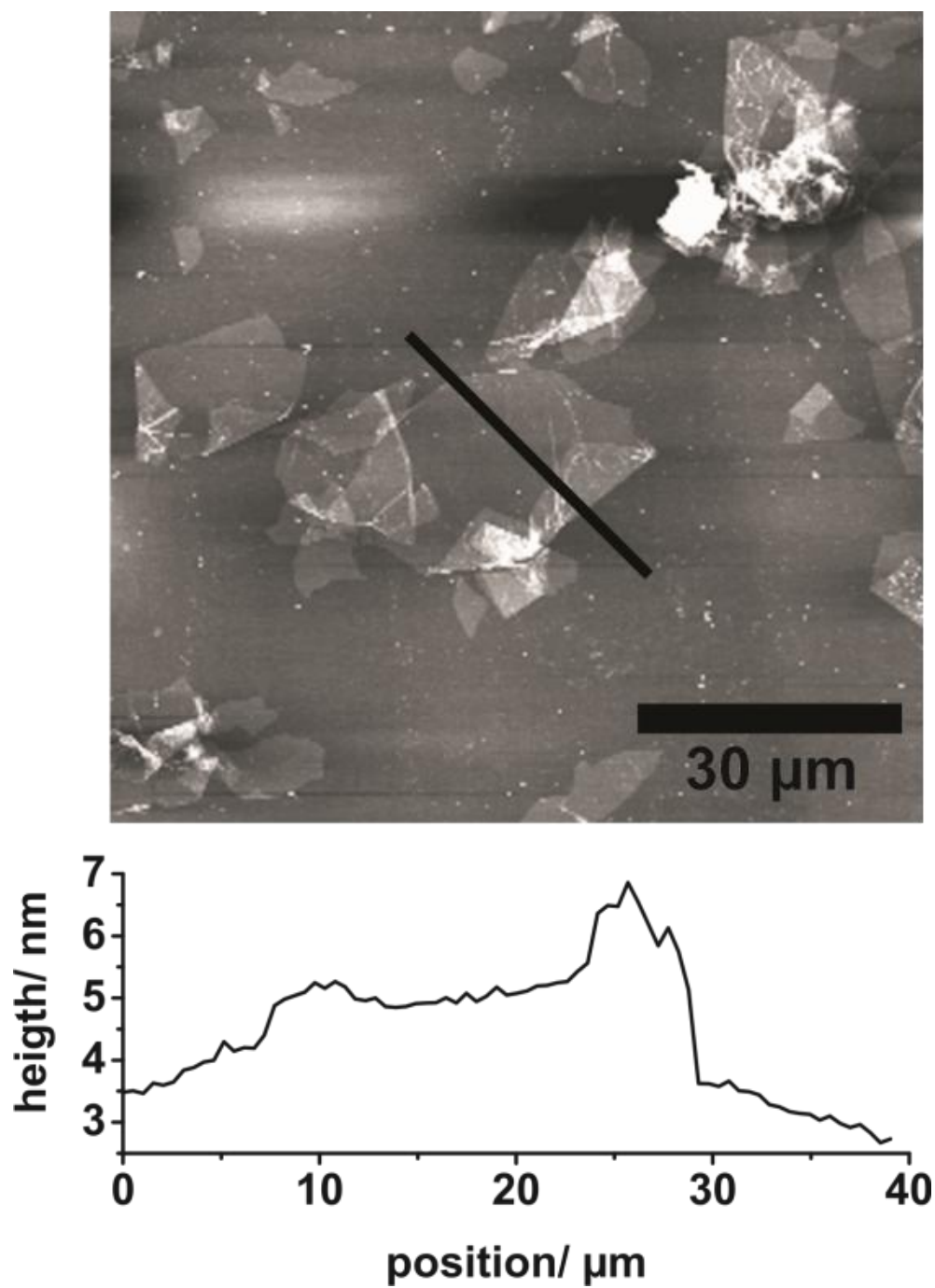


Figure S25: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in THF.

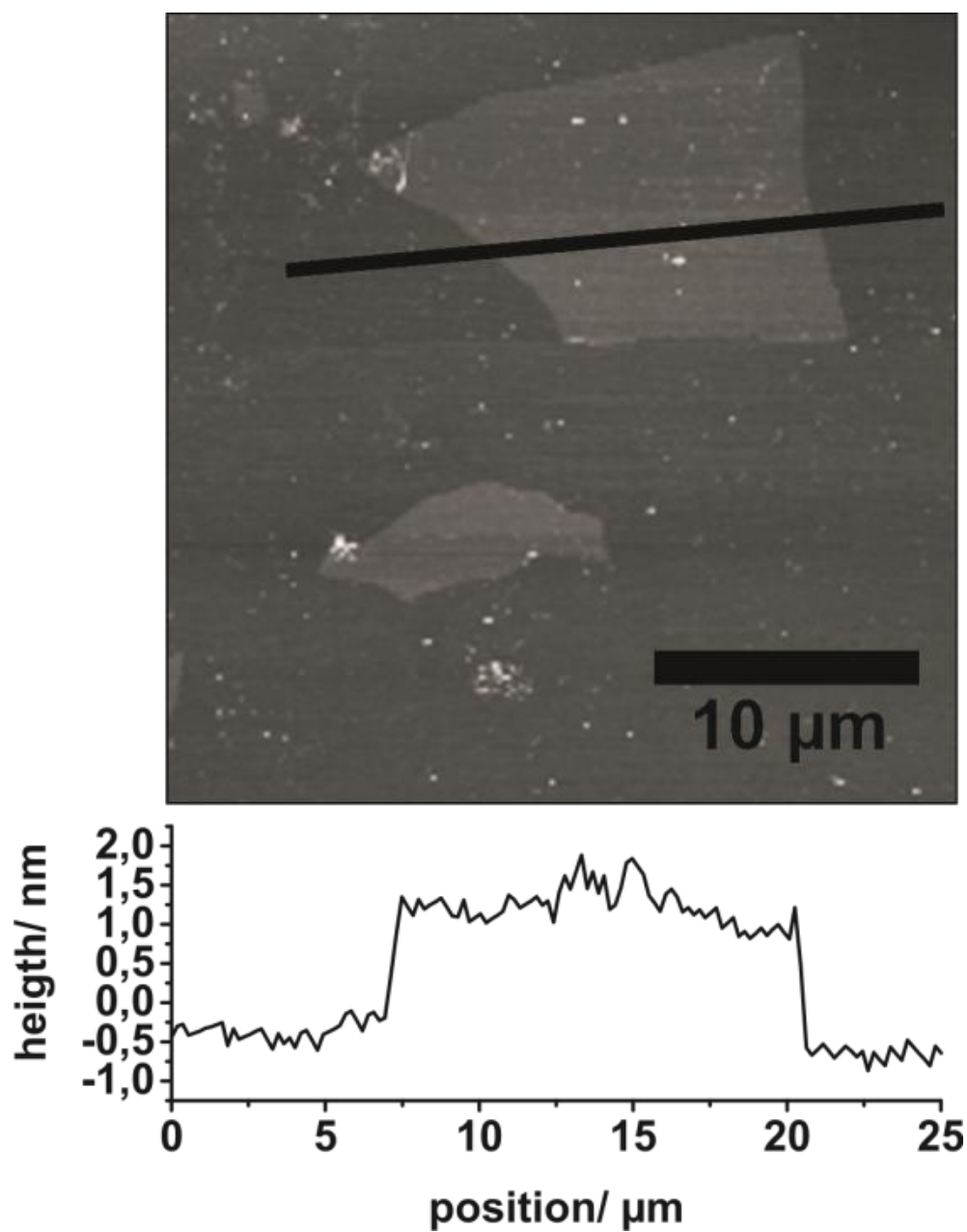


Figure S26: AFM images and cross-section of G012AM samples obtained by drying a suspension in THF.

1c) from a suspension in acetonitrile

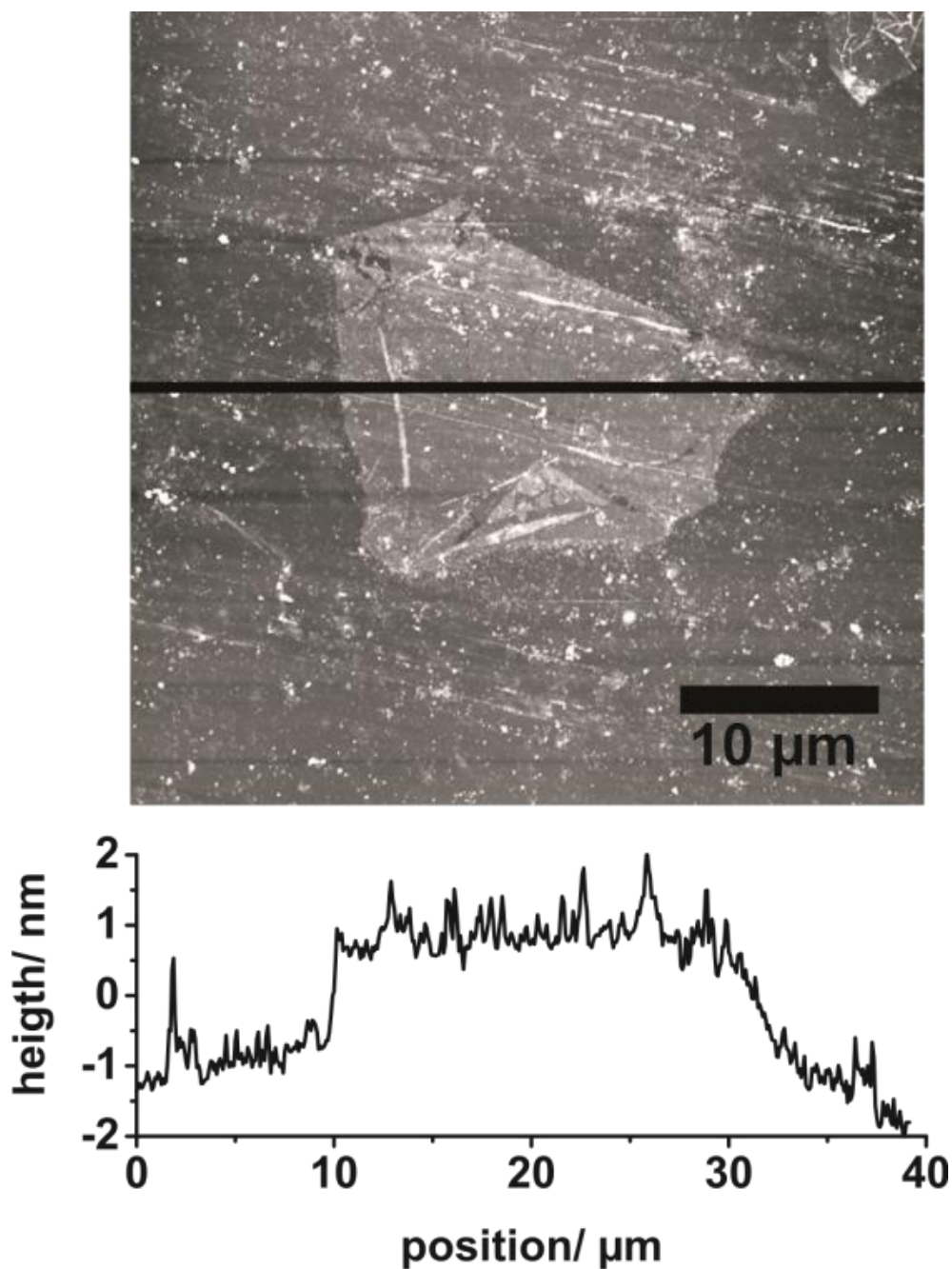


Figure S27: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in acetonitrile.

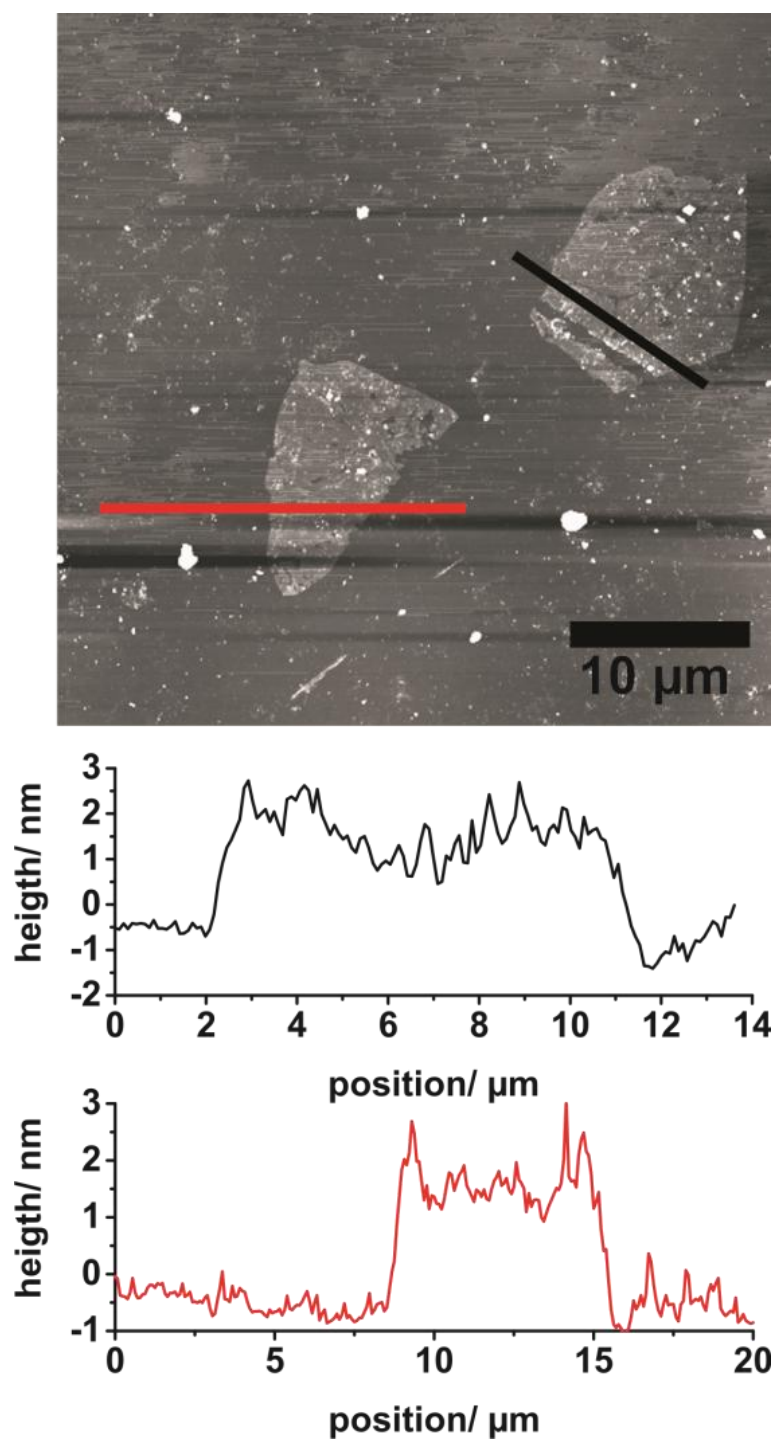


Figure S28: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in acetonitrile.

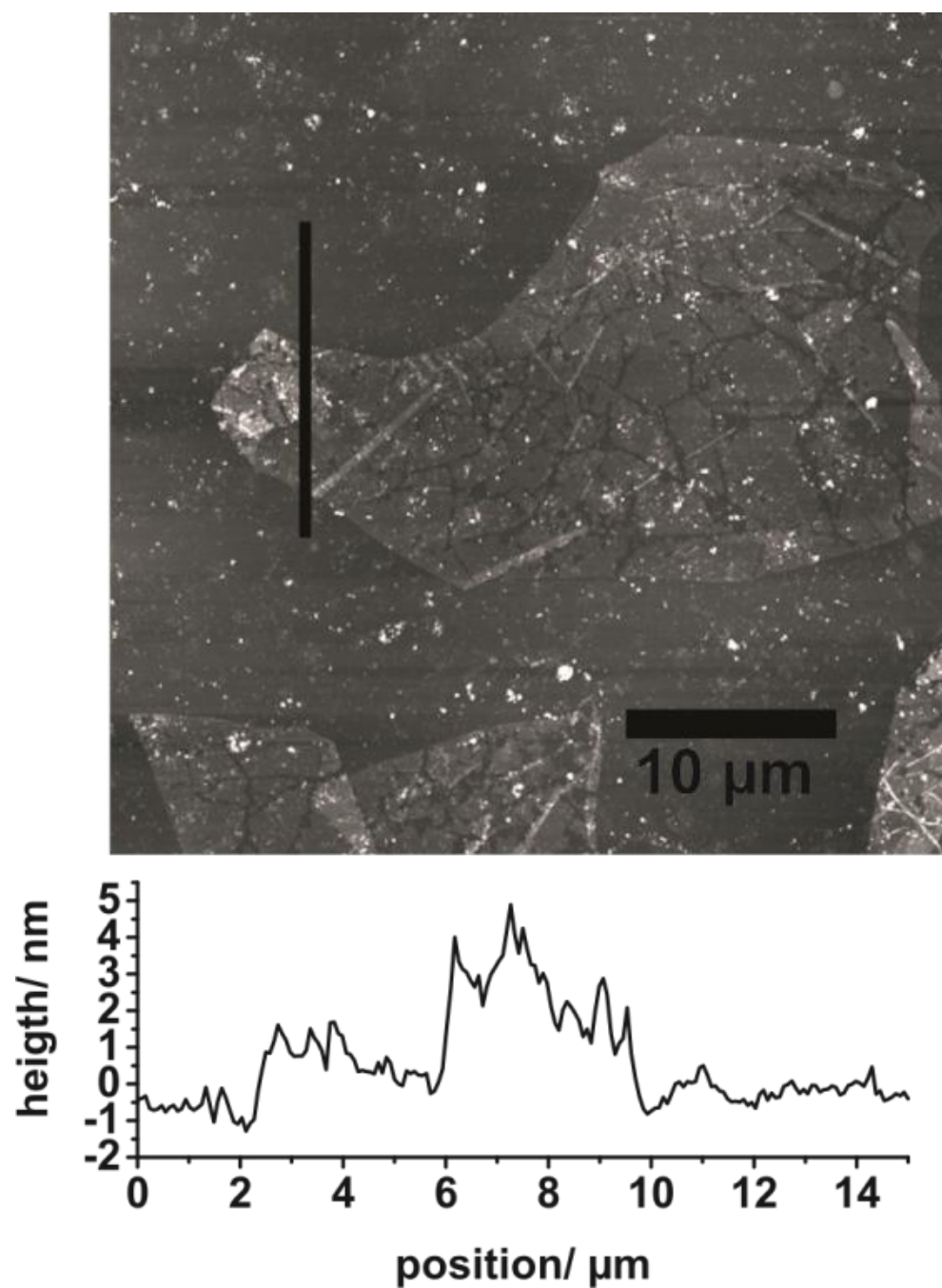


Figure S29: AFM images and cross-section of GO12AM samples obtained by drying a suspension in acetonitrile.

2) Thermogravimetric analysis (TGA) of G012AM

TGA profiles were obtained using a Mettler TGA/SDTA 85 by heating from 30 °C to 1000 °C with a heating rate of 5 K min⁻¹ under continuous flow of nitrogen (60 mL min⁻¹).

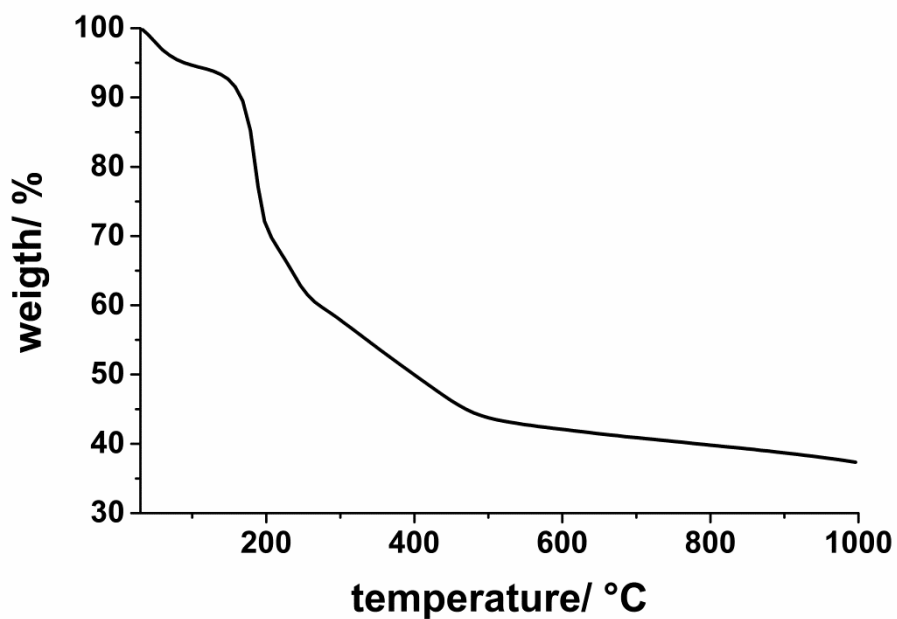


Figure S30: TGA of a dried sample of G012AM.

6.4. Die Kombination von gemischtvalenten Hydroxiden und Graphenoxid als verbessertes Flammschutzmittel

Andreas Edenharter^{[a],1}, Patrick Feicht^{[a],1}, Bashar Diar-Bakerly^[a], Günter Beyer^[b], Josef Breu^{[a]*}

Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide

Erschienen in:

Polymer **2016**, 91, 41-49

[a] Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95447 Bayreuth

[b] Kabelwerk Eupen AG, 4700 Eupen, Belgium

* josef.breu@uni-bayreuth.de

Darstellung des Eigenanteils:

Bei dieser Publikation handelt es sich um ein lehrstuhlinternes Gemeinschaftsprojekt zur Überprüfung von Synergieeffekten der im Hause hergestellten Schichtverbindungen in Bezug auf die Flammschutzeigenschaften. Das Konzept dieser Publikation wurde von Prof. Dr. *Josef Breu*, Dr. *Bashar Diar-Bakerly* und mir erarbeitet. Ich stellte die GO-Polymernanokomposite her. Dr. *Bashar Diar-Bakerly* und *Andreas Edenharter* stellten die LDH-Polymernanokomposite her. Die Verarbeitung teilte ich mir mit *Andreas Edenharter*. Die TGA Messungen und die Flammschutztest wurden von *Andreas Edenharter* durchgeführt. Günter Beyer führte die ersten Flammschutztests durch. Verfasst wurde diese Publikation von Prof. Dr. *Josef Breu*, *Andreas Edenharter* und mir. *Andreas Edenharter* und ich haben zu einem Anteil von je 35 % beigetragen.

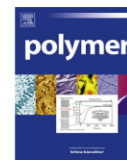
6.4.1. Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide

Polymer 91 (2016) 41–49



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Superior flame retardant by combining high aspect ratio layered double hydroxide and graphene oxide



Andreas Edenharter^{a,1}, Patrick Feicht^{a,1}, Bashar Diar-Bakerly^a, Günter Beyer^b, Josef Breu^{a,*}

^a Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

^b Kabelwerk Eupen AG, 4700 Eupen, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 January 2016

Accepted 6 March 2016

Available online 17 March 2016

Keywords:

Polystyrene nanocomposite

Synergistic flame retardant

Layered double hydroxide

Graphene oxide

Surface modification

ABSTRACT

By combining two platy nano-additives with high aspect ratio, a layered double hydroxide (LDH) and graphene oxide (GO), remarkable flame retardancy in polystyrene nanocomposite was observed. Surprisingly, the effect is superior to nanocomposites made with either of the two types of fillers. The nanocomposites were prepared via solution blending from tetrahydrofuran utilizing a three-roll mill for improved compounding. A highly stable suspension of a mixture of the two nano-additives in THF was achieved by sophisticated surface modifications of LDH and GO using 3,4-dihydroxybenzophenone (DBP) and 1-dodecylamine (DDA), respectively. Forced sedimentation tests and particle size distribution confirmed the good suspension and suggested that heterocoagulation between the two types of oppositely charged colloids could be prevented by the appropriate combination of surface modifiers. Cone calorimetry revealed a significant reduction of the peak of heat release rate of 47% at a very low loading (5.5 wt%). Most interestingly, after formation of a protective layer, combustion occurred at a much reduced heat release rate, and consequently, the related burn out time was prolonged by 154%. While, as usual, these platy inorganic fillers fail to reduce time of ignition or improve limiting oxygen index, the pronounced push of the burn out time underlines the great potential resting in the combination of different types of adjuvant fillers. The remarkably reduced heat release rate for longer burning times is superior to other published nanocomposites. When combining this system with flame retardants decreasing total heat evolved and reducing the initial peak of heat release rate, very efficient flame retardant systems will be obtained.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In order to overcome the flammability problems of polymers, flame retardants (FRs) have become an essential part of polymer formulations [1–11] and a wide range of FRs were commercialized during the last decades. On a quantity base the FRs market is dominated by aluminum trihydroxide (ATH) and halogenated FRs [12]. However, high loadings of ATH (up to 65 wt%) are required to get sufficient flame retardancy, which in turn severely deteriorates the physical properties of the polymer matrices. Besides, halogenated FRs are threatened to be banned due to environmental concerns [13,14]. Thus, an increasing demand for halogen-free and

innovative FRs is created.

Recently, an emerging class of FRs represented by inorganic layered materials (nano-additives) was intensively investigated. These FRs include clays of the so-called 2:1 family (e.g., montmorillonite, hectorite) [3,4,15,16], layered double hydroxides (LDHs) [17–20], and graphite-based compounds (e.g., graphene oxide (GO), expanded graphite) [2,21]. Various parameters of these nano-additives could be tailored, particularly the aspect ratio (α : particle diameter divided by its thickness). For instance, it was shown that increasing α of hectorite or LDHs lead to a significant enhancement of flame retardancy [4,5].

Moreover, it is well documented in the literature that the dispersion quality of nano-additives in polymer matrices has a crucial effect on their FR efficiency [3,4,10,22,23]. The specific interface between nano-additives and matrix needs to be maximized in order to achieve the best results. The specific interface

* Corresponding author.

E-mail address: josef.breu@uni-bayreuth.de (J. Breu).

¹ These authors contributed equally to this work.

may be maximized by reducing the surface tension between filler and matrix and thus improving the interaction between filler and matrix, while at the same time the interaction between adjacent filler particles is minimized to avoid aggregation. Commonly, dispersion quality was enhanced by organophilization of nano-additives through surface modification followed by compounding via solution blending [3,5].

The efficiency of such inorganic nano-additives was related to several factors such as i) cooling by endothermic degradation, ii) catalytic formation of a protective layer (char), iii) reinforcement of the char, and iv) increasing viscosity and melt temperature [2,4,5].

Combinations of conventional and new nano-additives were utilized to explore possible synergistic effects, which are defined as having a better effect than the superposition of the effects of the additives [24–27]. Independent of a synergistic effect in the strict sense defined above, the combination of different FRs is, however, still an attractive concept in flame retardancy, which may provide higher efficiency at low loadings, hence, preserving the property characteristics of the neat polymer matrix. To the best of our knowledge, there are so far no studies that investigated a possible synergism between LDH and graphene oxide which could represent a potential FR system for polymer nanocomposites.

LDHs, also known as hydrotalcite-like compounds, are anionic clays that are structurally related to brucite with layers of edge-sharing octahedrally coordinated cations. Partial isomorphous substitution of the divalent cations by trivalent cations in the octahedral layer renders the layer to be positively charged. A variety of interlayer anions are possible that balance the layer charge resulting in the general formula of $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^x[A^{n-}]_x/n \cdot mH_2O$, where M(II) and M(III) are divalent and trivalent metal cations, respectively, A^{n-} is the charge balancing interlayer anion, while x ranges between 0.2 and 0.33, and m refers to the number of interlayer water molecules [28,29]. These LDHs are i) structurally comparable to ATH, ii) easy to synthesize, ii) tunable (e.g., particle size, layer charge), and iii) considered to be immobile and environmentally friendly FRs. Moreover, in order to enhance FR properties, LDHs were used in combination with conventional FRs that showed synergistic effects such as intumescent FRs (ammonium polyphosphate, melamine polyphosphate) or metal hydroxide/oxide (magnesium hydroxide, zinc oxide) [25–27].

Furthermore, graphite-based compounds with high α (> 10000) such as carbon nanotubes and expanded graphite showed sufficient flame retardancy at relatively low loadings (≈ 5 wt%) in polymer nanocomposites [2,7,21,30,31]. However, these compounds are difficult to suspend in organic solvents and show a pronounced tendency to aggregate.

Conversely, graphite oxide (GO) used in this study, possesses a large cation exchange capacity, can be easily surface modified by ion exchange and consequently, stable suspension in organic solvents could be obtained. Combining LDH with GO via solution blending, however, is still not trivial due to surface charges of opposite sign of anionic LDH and cationic GO. As a consequence heterocoagulation will arise if failing to reverse (“Umladen”) one of the two nano-additives by appropriate surface modification.

In this work, LDH with relatively high α (20–40) was combined with delaminated GO ($\alpha > 20000$) as FRs in PS nanocomposites. The main focus of this work was i) to achieve good dispersion of these peculiar nano-additives with surface charge of opposite sign in a hydrophobic polymer matrix and ii) to investigate a possible synergism indicated by decreasing the heat release rate (HRR).

2. Experimental

2.1. Materials

Polystyrene (PS 158K, melt index 3.00 g/10 min (200 °C/5 kg, ASTM D1238), density 1.04 g/cm³, ASTM D792, glass transition temperature 100 °C, ISO 11357) was supplied by BASF. For Mg/Al-LDH synthesis, urea and magnesium chloride hexahydrate were purchased from Grüssing GmbH, and aluminum chloride hexahydrate was purchased from Merck. The surface modifiers 1-dodecylamine (DDA) and 3,4-dihydroxybenzophenone (DBP) were purchased from Sigma–Aldrich and Alfa-Aesar, respectively. The organic solvents, ethanol and tetrahydrofuran, used for surface modification and solution blending were purchased from Sigma–Aldrich. Sulfuric acid, sodium nitrate, potassium permanganate, and hydrogen peroxide were purchased from Alfa-Aesar. Graphite flakes (RFL 99.5) were obtained from Kropfmühl AG. All chemicals were used as received.

2.2. Preparation of LDH

The urea hydrolysis method was used to synthesize Mg/Al–CO₃–LDH with Mg:Al-ratio of 2:1 [29]. An aqueous solution of a mixture of metal salts (1.3 l, 0.05 M total metal concentration) of MgCl₂·6H₂O (8.8 g, 0.04 mol) and AlCl₃·6H₂O (5.2 g, 0.02 mol) was refluxed in the presence of urea (12.9 g, 0.21 mol) for 36 h. The suspension was then centrifuged and washed with deionized water. The slurry obtained was next re-suspended in a solution of sodium bicarbonate (1 l, 0.4 mol) and aged at 60 °C overnight. The resulting suspension was centrifuged and repeatedly washed with deionized water until a test for chloride with AgNO₃ was negative. The surface modification was achieved following our published procedure [5]. Briefly, the aqueous suspension of LDH was centrifuged and then re-suspended (5 wt%) in an ethanol solution of 3,4-dihydroxybenzophenone (0.5×10^{-3} mol). After 10 min of shaking, the suspension was centrifuged, washed first with ethanol, and then with THF. Finally, the surface modified LDH was stored in suspension (5 wt%, THF) for later solution blending. Please note that the obtained LDH was not dried during the different procedures rather it was stored as aqueous or THF suspension.

2.3. Preparation of graphene oxide

Graphene Oxide (GO) was prepared by a modified Hummers/Offeman method [32]. Briefly, 1 g of flake graphite and 1 g NaNO₃ were added to 30 mL of 98% sulfuric acid aqueous solution. The suspension was mixed in an overhead shaker for 1 h at 25 °C (RT). Subsequently, 4 g of KMnO₄ was slowly added and it was then kept shaking for 12 h at RT. Afterwards, the suspension was diluted with water (1:1) and hydrogen peroxide was added until the suspension turned golden. After centrifugation it was dialyzed until the conductivity of the washing water was below 2 μ S/cm. The low ionic strength is essential to achieve delamination of GO by osmotic swelling.

The surface modification of GO was done by a modified method described in the literature [33,34]. An EtOH solution of the modifier (DDA) was added to a hydrous suspension of delaminated GO (final water:EtOH ratio of 1:1). The concentration of the modifier was adjusted to 125% of the CEC of GO (625 meq/100 g) to ensure complete surface modification. The suspension was then shaken for 2 h at RT. Subsequently, the suspension was filtered, and finally, re-suspended in THF and the remaining water was distilled off azeotropically.

2.4. Compounding via three-roll mill

PS nanocomposites were prepared by adding appropriate amounts of suspension of the nano-additives in THF to a solution (25 wt%) of PS in THF. The dispersions were first mixed for 30 min using an overhead stirrer (500 rpm, RT). Afterwards, the dispersion was further homogenized applying a three-roll mill (Exakt-80E) placed in an exhaust hood. All samples were passed through the mill 6 times. The roller distance was gradually lowered from initially 25 μm in the first cycle to 5 μm in the final cycle. Despite cooling at $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a good share of THF evaporated in the course of three-roll milling (1 h) and highly viscous dispersions were obtained which were pre-dried in a vacuum oven (80 $^{\circ}\text{C}$, 600 mbar, 3 h). For better processability, all samples were then ground into a powder in a planetary ball mill (Retsch PM 100, 5 min, 350 rpm) and dried again in a vacuum oven (110 $^{\circ}\text{C}$, 300 mbar, 24 h) to remove remaining traces of THF. Moreover, a blank sample of the virgin polymer was prepared following the same described procedure. Finally, the dried powders were hot pressed at 210 $^{\circ}\text{C}$ for 5 min to obtain plaques with dimensions of $100 \times 100 \times 4\text{ mm}^3$ for cone calorimetric analysis.

2.5. Characterization

The suspension stability tests were carried out in a Lumifuge 114 stability analyzer. Suspensions of the surface modified additives (0.25 wt%) were centrifuged for 900 s with gradually increasing centrifuge velocities (300, 400, 500 rpm).

The particle size distributions were determined by static light scattering using a Retsch Horiba LA-950 SLS instrument.

Scanning electron microscope (SEM) measurements were carried out on a Zeiss 1530 FESEM (acceleration voltage of 3 kV). The samples were freeze-dried then mounted on conductive sample holders and sputtered with carbon.

Transmission electron microscope (TEM) measurements were carried out on a Zeiss EM 922 EFTEM with an acceleration voltage of 200 kV. Specimens were microtomed to obtain 30–70 nm thick pieces, which were placed on a lacey carbon copper grid.

The cone calorimeter experiments were carried out using an ULTRAMAT 6 instrument from FIRE (35 kW/m^2 heat flux with horizontal orientation of the samples) according to ASTM E 1354, on $10 \times 10\text{ cm}^2$ plaques (4 mm thickness). All samples were tested in triplicate and the recorded cone data were reproducible to within $\pm 5\%$.

Oxygen Index tests were carried out using the FIT (Fire Testing Technology) Oxygen Index Apparatus and samples of dimensions $120 \times 10 \times 4\text{ mm}^3$. Testing was done according to ISO 4589.

TGA-FTIR analysis was done on a Netzsch Jupiter STA 449C coupled to a Bruker Vertex 70 for FTIR analysis of the pyrolysis products. Typically, 5 mg of sample was heated at 10 K/min to 1000 $^{\circ}\text{C}$ with N_2 as carrier gas at a flow rate of 50 ccm/min . The transfer line was heated at 230 $^{\circ}\text{C}$ and the FTIR chamber at 190 $^{\circ}\text{C}$.

Melt rheology measurements were conducted using a TA Instruments SR5000 Rheometer in parallel plate geometry. After melting the sample at 210 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min a dynamic frequency sweep test was performed with 100 Pa stress under nitrogen.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and surface modification of LDH

Several methods are available to synthesize LDHs with desired composition and morphology to best match the application in mind. Among the different methods, the urea hydrolysis method, also called the homogeneous precipitation, is well known to

produce highly crystalline LDHs with large lateral extensions. This method is based on the thermally induced hydrolysis of urea resulting in rising the pH (8–9) of a solution of a mixed metal salts, which is suitable to precipitate LDHs [29]. The produced LDHs possess high layer charge and carbonate as charge balancing anions in the interlayer. The carbonate is intercalated due to excess of carbonates released during the hydrolysis of urea which have high affinity towards the positively charged layers. In addition to heat consumption by dehydroxylation, the endothermic decarbonation will also contribute to cooling and dilution of the gas phases with an inert gas (CO_2), which is expected to further enhance the FR properties.

In our previous work [5], we proved the significance of α of LDH on the FR properties of PS/LDH nanocomposite. Therein, the high- α LDH was produced by a two-step process. The LDH was first synthesized at much higher concentration (0.5 M) where a highly aggregated material was obtained which had to be disaggregated post-synthesis by ball milling to improve the aspect ratio. Recently, we found, that high- α LDHs can be directly synthesized starting from a diluted solution (0.05 M) of mixed metal salts (Fig. 1). Typical platelet dimensions as apparent from the TEM images (Fig. 1) are 2–4 μm in diameter and 100 nm in thickness yielding an aspect ratio range of 20–40. A comparison of the two types of LDH regarding flame retardancy will be discussed later (section 5, cone results).

To achieve a stable suspension of LDH in THF and to improve the compatibility with PS, an appropriate surface modification using DBP (Fig. 2a) was applied. This kind of surface modification affects only external surfaces and no intercalation is observed [5]. The organic modifier has a lower onset temperature for decomposition (around 260 $^{\circ}\text{C}$) than the polymer (around 365 $^{\circ}\text{C}$), which could deteriorate the FR properties by increasing the fire load. Hence, selective modification with low molecular weight compounds restricted to the external surfaces as done here minimizes the total content of the highly flammable organic surface modifier as compared to a complete intercalation.

3.2. Synthesis and surface modification of GO

Usually, graphite oxide is prepared by oxidation of graphite using strong oxidation agents in concentrated acids (e.g., $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$). The oxidation introduces epoxy and hydroxyl functional groups at the surface and carboxyl functional groups at the edges and at defects, yielding hydrophilic GO with a considerable cation exchange capacity ($\approx 500\text{ meq/100 g}$ [35]). Moreover, due to the interlayer cations, at low ionic strength GO can be delaminated based on osmotic swelling. Depending on the lateral extension of the pristine graphite flakes used, huge α up to 10^4 can be achieved.

As mentioned previously, with LDH and hectorite, high α was found to be a key factor to enhance flame retardancy. Delaminated GO was modified via cation exchange with DDA to obtain hydrophobic GO-DDA which was re-dispersed in THF, thus, preserving the high α .

3.3. Forced sedimentation kinetics (Lumifuge)

The stability of suspensions of modified LDH and modified GO was analyzed by forced sedimentation in a Lumifuge. In this device, the transmission of light through a horizontal centrifuge cell is measured during centrifugation at increasing velocities (Fig. 3). Thus the Lumifuge test provides important semi-quantitative information about the sedimentation kinetics of these suspensions at low solid concentration. Generally, less transmission is expected for more stable suspensions due to scattering of light by particles kept in suspension. Conversely, more transmission is expected for less

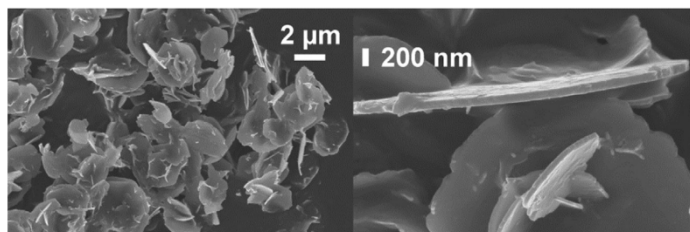


Fig. 1. SEM images of high- α LDH synthesized by the urea hydrolysis method (0.05 M) at low (left) and high (right) magnification.

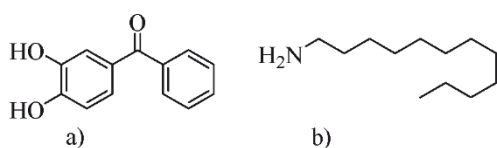


Fig. 2. Structures of modifiers applied for LDH and GO, respectively: a) 3,4-dihydroxybenzophenone (DBP) and b) 1-dodecylamine (DDA).

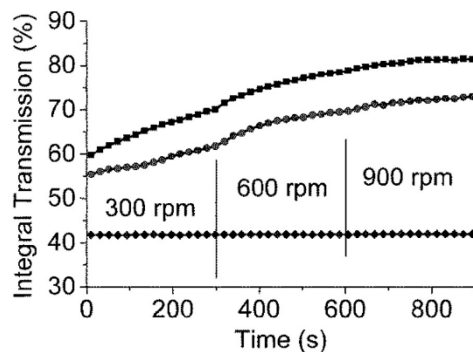


Fig. 3. Sedimentation kinetics of GO-DDA (♦), LDH-DBP (■), and a mixture of LDH-DBP/GO-DDA (5:0.5) (●) by centrifugation forced sedimentation using a Lumifuge in THF. Vertical lines indicate times when the centrifugation velocity was increased stepwise.

stable suspensions due to sedimentation.

At the beginning, transmission of light through GO-DDA was 42%, while for LDH-DBP it was 60% (0.25 wt%). This difference indicates more scattering/absorption of light by the delaminated GO-DDA. Increasing centrifugation time and velocity resulted in increased transmission of LDH-DBP due to forced sedimentation. Interestingly, even at higher centrifugation velocities (up to 900 rpm), the GO-DDA did not show any change in transmission indicating a very stable suspension.

Moreover, transmission of light through the mixture of both LDH-DBP and GO-DDA was lower at any time than for pure LDH-DBP. Actually one might have expected a pronounced destabilization when mixing the two nano-additives. Unmodified LDH and GO have surface charges of opposite sign (zeta potential values: LDH $\approx +20$ mV and GO ≈ -40 mV [36,37]). As a consequence heterocoagulation will arise if failing to reverse ("Umladen") one of the two nano-additives by appropriate surface modification. Organic cations like DDA are known to have a high selectivity for GO surfaces and thus may be adsorbed in excess of the cation

exchange capacity reversing the surface charge ("Umladen"). Although the zeta potential could not be measured in THF suspension, the forced sedimentation results for the mixed suspensions showed suspension stability. This suggests that the sign of the surface potential of GO might indeed have been reversed upon DDA modification. With both LDH-DBP and GO-DDA ending up positively charged no flocculation is induced and the stability of the mixed suspension in THF can be explained. The beneficial effect of "Umladung" becomes strikingly obvious to the naked eye (Fig. 4) when comparing a mixture of unmodified LDH and GO flocculating immediately (in water, left image) and a mixture of the surface modified LDH-DBP and GO-DDA remaining stable (in THF, right image).

To summarize, the understanding of the surface chemistry of the nano-additives is a key factor to establish sufficient dispersion in organic solvents and as will be shown later in polymer matrix. Therefore, appropriate surface modification is always essential to serve several purposes: i) to prevent flocculation of different nano-additives, hence, to preserve effective α , ii) to provide stable suspensions in organic solvents (e.g., THF), iii) to maximize the specific interface, and iv) to minimize surface tension in polymer nanocomposites.

3.4. Compounding via solution blending utilizing a three-roll mill (TRM)

Particular care was taken to achieve good dispersion in PS. Compounding via solution blending was achieved by using an overhead stirrer followed by mixing in TRM. Utilizing TRM is expected to break small fractions of remaining aggregates/agglomerates by providing shear forces in the highly viscous polymer dispersion. This will assist in maximizing the specific interface area

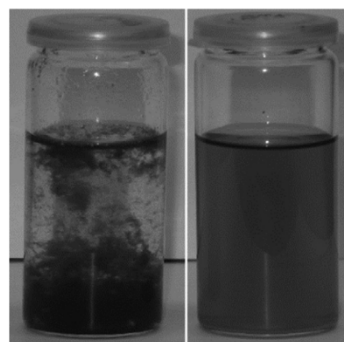


Fig. 4. Photograph showing flocculation in mixtures of non-modified (left) and surface modified (right) LDH and GO.

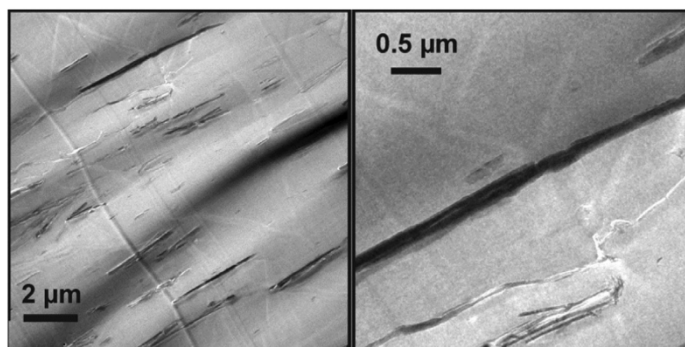


Fig. 5. TEM images of PS/LDH-DBP-5wt%-GO-DDA-0.5wt% at low (left) and high (right) magnification.

between the additives and the polymer. TEM images (Fig. 5) of the nanocomposites indicate good dispersion of high- α LDH in PS. Unfortunately, GO could not be seen due to its low concentration and low contrast to PS.

As TEM is incapable to represent the bulk of the sample, the particle size distribution of the filler in the bulk composite was determined. For this, small samples of the composite dispersion after applying 0, 2, 4, and 6 cycles of TRM were collected then diluted with THF to achieve sufficient transmission for allowing the measurement of particle size distribution (PSD) by static light scattering (Fig. 6). The fillers used in this work are platelets with large aspect ratios which is the most crucial parameter with respect to composite properties. The platelets have micron-range diameters but are of course <100 nm in thickness. The particle sizes measured in SLS corresponds to the lateral size of the profoundly non-isometric platelets.

As expected, the shear forces provided by TRM resulted in a shift of PSD towards smaller particle size with increasing numbers of cycles of three-roll milling. While the shift of the maxima of the PSD is comparatively small the trend in our experience is consistent and significant. Hydrous suspensions of unmodified LDH and GO showed maxima in the PSD at ≈ 7 μm and ≈ 30 μm , respectively (Figure SI–1). After the final cycle, the PSD of the mixed composite dispersions represented a superposition of GO-DDA and LDH-DBP distributions with maxima comparable (at ≈ 5 μm and ≈ 25 μm)

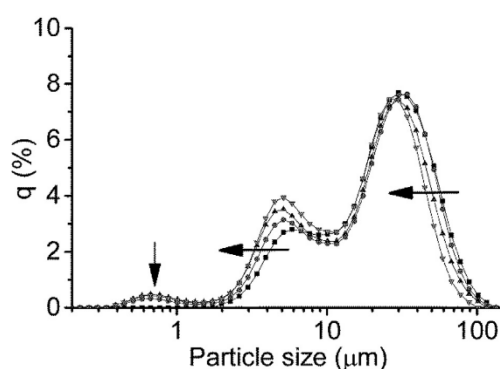


Fig. 6. Particle size distributions of PS/LDH-DBP-5wt%-GO-DDA-0.5wt% after increasing numbers of cycles of three-roll milling (■) 0 (●) 2 (▲) 4, and (▼) 6. The static light scattering was done in THF suspension.

to what has been found in hydrous suspension. The additional small peak in the PSD at around 0.7 μm can be attributed to destruction of a few existing rose-like LDH aggregates. These aggregates can also be seen in the SEM images (Fig. 1).

Results of both PSD and TEM corroborate an efficient surface modification and consequently good dispersion in PS.

3.5. Burning behavior of PS nanocomposites

The behavior in an ignition scenario was tested using the Oxygen Index (OI) test, where the minimum oxygen concentration necessary for combustion is obtained (Table 1). The OI increases only insignificantly from 19% for the pristine polymer to 20% for PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-1.0wt%, the sample with the highest filler content. Clearly, these platy inorganic fillers may only be regarded synergistic FR that need to be complemented by traditional FRs [38,39].

The strength of platy nanofillers rather is known to show up in cone calorimetry [40,41]. Cone calorimetry mimics a developing fire scenario (at 35 kW/m^2 incident heat flux) and provides information on the time to ignition (t_{ig}), the heat release rate (HRR) and its related peak of heat release rate (PHRR), the total heat release (THR), and burn out time. The goal of a FR is to avoid combustion entirely or at least to decrease and/or delay PHRR and THR, while increasing t_{ig} .

Fig. 7 compares HRR curves (heat flux of 35 kW/m^2) of PS nanocomposites prepared with LDHs (5 wt%) with α enhanced through: i) the two-step process including disaggregation by ball milling (LDH-2-DBP) [5], and ii) the direct synthesis in a diluted regime (LDH-DBP). The HRR curve of both types of LDH are almost identical suggesting that the effective α is similar and that the mechanical disaggregation may indeed be avoided by modifying the synthesis concentration.

As a result of the good dispersion and high α , a reduction of PHRR of $\approx 36\%$ was obtained for both LDHs. In the literature, PS/LDH nanocomposites, prepared either by melt blending or by bulk polymerization achieved typical reductions of PHRR of 20–25% at 5 wt% loading [23,42]. Few studies reported a reduction of PHRR comparable to our value: Nyambo et al. [8] observed a reduction of PHRR of 39% of PS nanocomposite filled by 5 wt% LDH. This LDH was intercalated with a linear alkyl carboxylate (C10) where the intercalation process had to be repeated several times to assure complete exchange. Moreover, the intercalation was carried out under a steady flow of nitrogen to exclude CO_2 . Anyhow, the efficiency of the LDH used in this work is comparable to Nyambo's work, while less effort was needed for the preparation.

Table 1
Combustion and rheological data for PS nanocomposites.

Formulation	PHRR (kW/m ²)	PHRR reduct. (%)	THR (MJ/m ²)	t _{ig} (s)	OI (%)	Zero shear viscosity (Pa s)
PS	813 ± 29	—	138 ± 2	88 ± 3	19.0 ± 0.2	6632 ± 20
PS/GO-DDA-0.5wt%	564 ± 18	31	138 ± 1	70 ± 2	19.1 ± 0.2	7920 ± 325
PS/GO-DDA-1.0wt%	446 ± 16	45	133 ± 3	69 ± 2	19.0 ± 0.2	7840 ± 75
PS/LDH-DBP-5wt%	521 ± 11	36	135 ± 4	71 ± 3	19.3 ± 0.2	10260 ± 5
PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5wt%	434 ± 13	47	135 ± 3	61 ± 1	19.8 ± 0.2	11683 ± 814
PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-1.0wt%	456 ± 18	44	124 ± 2	65 ± 2	20.0 ± 0.2	14613 ± 23

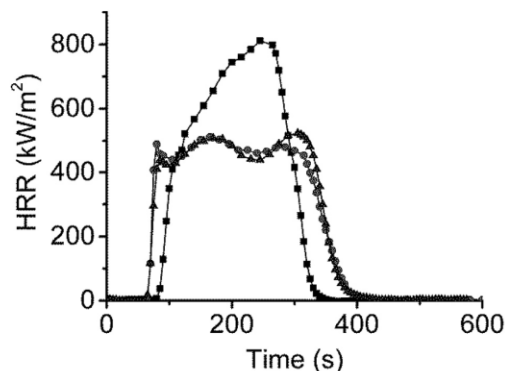


Fig. 7. Heat release rate curves for PS/LDH nanocomposites (5 wt%) with (■) PS (●) PS/LDH-DBP (▲) PS/LDH-2-DBP.

This pronounced reduction in PHRR (Table 1) highlights the importance of α on the flame retardancy of LDHs. As seen before by others [5,17,43,44], t_{ig} was slightly reduced for PS/LDH nanocomposites which might be attributed to the additive acting as heterogeneous catalyst in the degradation of the pristine polymer. While a catalytic effect would influence t_{ig} at slightly later stages of burning the flame retardance effect of the filler will dominate the combustion behavior leading to lower HRR.

In order to explore a possible synergism, the PS nanocomposites containing just a single additive (0.5 wt% of GO-DDA (PS/GO-DDA-0.5wt%) and 1.0 wt% of GO-DDA (PS/GO-DDA-1.0wt%) or 5 wt% of LDH-DBP (PS/LDH-DBP-5wt%) were compared with formulations containing a combination of both fillers (5 wt% of LDH-DBP and

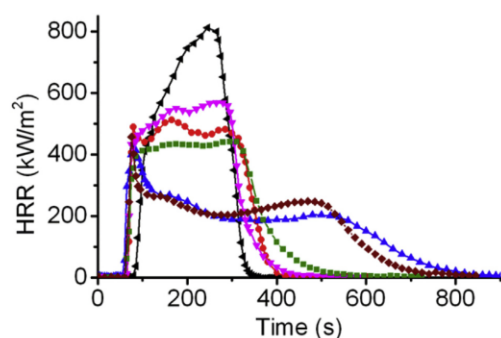


Fig. 8. Heat release rate curves for PS nanocomposites with (●) PS (▼) PS/GO-DDA-0.5wt% (●) PS/LDH-DBP-5wt% (■) PS/GO-DDA-1.0wt% (▲) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5wt% and (◆) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-1.0wt%.

0.5 wt% or 1 wt% of GO-DDA (PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5wt% or 1.0wt%). Table 1 summarizes the cone data for the various PS nanocomposites, while the HRR curves obtained at a heat flux of 35 kW/m² are shown in Fig. 8.

Reductions in the PHRR of 31% and 45% were obtained by PS/GO-DDA-0.5wt% and PS/GO-DDA-1.0wt% respectively. Han et al. [2,45] recently reported a reduction of the PHRR of 39% by melt compounding 5 wt% GO with PS. Based on the absence of diffraction peaks from GO in the composite, they claimed that GO was exfoliated during melt processing. Dittrich et al. [2] recently reported a high reduction of the PHRR of 74% by filling polypropylene with 5 wt% of thermally reduced graphite oxide. They related the FR-efficiency to the increase of viscosity which they claimed to be an indirect measure of the quality of dispersion. Please note that the effect of filler on the reduction of PHRR of different polymer matrices cannot be compared directly. Assuming that GO and dispersion qualities are comparable, the much lower reduction of the PHRR of 39% reported by Han et al. [45] as compared to 74% reported by Dittrich et al. [2] would suggest that reduction of PHRR obtainable for PS is much lower as compared to PP.

Since we see significantly higher reductions of the PHRR at much smaller loadings than previously reported for 5 wt% GO in PS nanocomposite prepared by melt blending (37%) [45], this would indicate that the careful reduction of ionic strength by dialysis might have resulted in a better delamination and consequently a higher specific interface of GO-DDA with the PS matrix. Uhl and Wilkie [21], reported a similar reduction of PHRR for PS nanocomposites of 42% at 1.0 wt% GO-content. These authors achieved an excellent dispersion by in-situ polymerization of styrene monomer with 1 wt% of GO intercalated with 4-vinylbenzylammonium chloride. Contrary to this well dispersed nanocomposite, Uhl and Wilkie found a much lower reduction of PHRR of 17% for a melt blended sample. In summary, these authors concluded that the dispersion of GO in the polymer matrix is a key parameter for the reduction of PHRR. Comparing their results with the PHRR observed for PS/GO-DDA-1.0 wt% would suggest that delamination by osmotic swelling followed by an appropriate surface modification is capable of producing the same excellent specific interface areas as in situ polymerization.

Most interestingly, when combining the two nano-additives, LDH-DBP and GO-DDA, a maximum reduction in PHRR of 47% was obtained with PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5 wt%. Moreover, after an initial sharp but narrow peak, the HRR drops significantly, and at a later stage (~400 s) is reduced by as much as 75% of the PHRR of neat PS. This behavior is best explained by the formation of a protective char layer on the sample surface. This layer acts as a thermal insulator which slows down mass and heat transfer and separates the burning polymer from the flame [46]. Clearly, the moderate initial reduction in PHRR does not allow for this combination of LDH and GO to be called 'synergistic' in the strict definition given by Despinasse et al. [24]. However, the massive reduction of the HRR at a later stage (after a char has formed) highlights the potential of this combination of fillers. Since char formation will always take some time, be it for ablation of the polymer or

migration of filler to the surface, another FR mechanism should be employed in order to reduce the HRR at the very beginning of combustion. The pronounced reduction of HRR at later stages leads to a severely prolonged burn out time (154%). This behavior is known to be typical for combustion of thick-charring composites [47].

While the PHRR for composites filled with GO-DDA as singular nano-additive decreased further when increasing the content from 0.5 wt% to 1.0 wt% from 31% to 45%, respectively, for the combined system the optimum was observed with the lower loading of 0.5 wt% of GO-DDA. This could be explained by a minor intumescent effect observed for this sample (Fig. 9c), indicating a more favorable combination of viscosity and the rate of gas evolution.

More carbonaceous char was obtained for both combinations of LDH-DBP and GO-DDA (Fig. 9c, d), as compared to the sample containing just LDH-DBP (Fig. 9b). This observation is in line with the improved flame retardancy described above. In line with earlier literature reports [45], for the two PS/GO-DDA nanocomposites, almost no residual char was obtained (Fig. 9a).

Improved FR was shown to be related to an increase in melt viscosity by many orders of magnitude [2,48,49]. Contrary to this, zero shear viscosity at 210 °C for PS/LDH-DBP-5wt% and PS/GO-DDA-1.0wt% increases only slightly from 6600 to ~8000 and ~10000 Pa s, respectively (Table 1, Fig. SI–3). For the combination of fillers only PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5 wt% shows a further increase to 14600 Pa s. However, even this increase of viscosity is far from the increase reported in the literature. This would suggest that the contribution of melt viscosity to the FR effect of these nanocomposites is of minute importance.

Rather, improved char formation appears to be the most sensible explanation for the differences observed between the nanocomposites with single types of fillers and the one filled with the

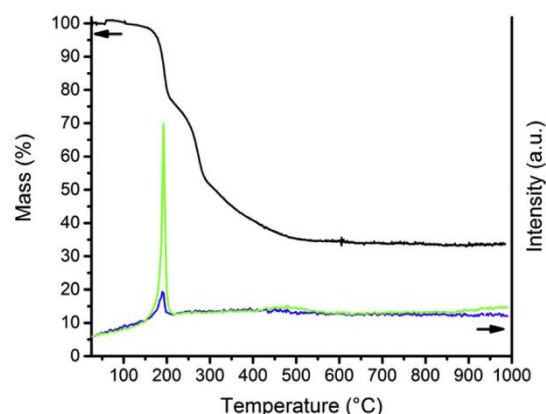


Fig. 10. TG curves of GO-DDA (black) in N₂ and FTIR traces corresponding to the decomposition products of GO-DDA at 2357 cm⁻¹ indicating CO₂ (green) and 2966 cm⁻¹ indicating fragments of DDA (blue).

combination of fillers. TG coupled with FTIR gave a first hint on the link between the particular combination of fillers and their effect on char formation. It happens that the onset of thermal decomposition of the individual surface modifications of LDH-DBP and GO-DDA differs significantly. LDH-DBP exhibits three typical decomposition stages, namely dehydration of the interlayer (146 °C), dihydroxylation (250 °C) and decarbonation (347 °C) [5]. Due to the minute amounts of surface modifier adsorbed on the low

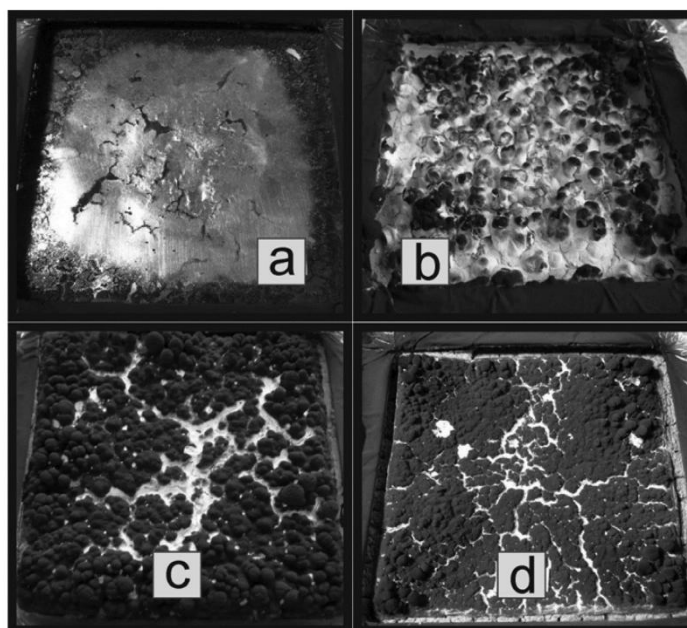


Fig. 9. Photographs represent a comparison between the residues of the cone test of (a) PS/GO-DDA-1.0wt%, (b) PS/LDH-DBP-5wt%, (c) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5 wt%, and (d) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-1.0wt%.

specific external surface of LDH, the decomposition of DBP could not be detected next to the LDH. The decomposition of the neat modifier sets in at 250 °C and DBP is expected to be thermally stabilized upon chemisorption [50]. Contrarily, due to the large cation exchange capacity of GO, GO-DDA carries a significant amount of surface modifier (≈ 50 wt%). Consequently, the decomposition of DDA in GO-DDA at an onset temperature of 170 °C is clearly evidenced by a peak in the FTIR at 2966 cm^{-1} indicating C-H stretching vibrations of aliphatic decomposition products, which can only stem from the DDA (Fig. 10). In addition, CO_2 is detected at 2357 cm^{-1} indicating the partial reduction of GO to chemically derived graphene. The next decomposition step at 230 °C is related to SO_2 , H_2O and CO_2 , whereas the last step at 300 °C corresponds to CO [51]. Again, the release of all these volatiles is related to the continuing conversion of GO to chemically derived graphene. With the onset of the decomposition of the cationic DDA at 170 °C, the prefix of the surface potential of GO will revert to negative. This is then expected to trigger heterocoagulation with the positively charged LDH-DBP. This decomposition step will partially already take place during sample preparation, when a maximum temperatures of 210 °C is reached during extrusion and hot pressing. However, at this point the fillers are already well dispersed in the polymer matrix and the high viscosity of the melt will prevent heterocoagulation. This is corroborated by lack of aggregates evidenced by TEM images of the nanocomposites (Fig. 5). During combustion the viscosity in the top layer of the substrate drops drastically as the polymer matrix pyrolyses. According to Zanetti et al., in nanocomposites with layered silicates, the aggregation of fillers on the top of the burning surface is driven by both ablation of the polymer between the platelets and convection flow generated by rising bubbles within the sample [52]. Based on this observation, we hypothesize that during pyrolysis heterocoagulation will be triggered even before ablation of the polymer between the individual sheets or convection flow will lead to concentration and finally aggregation of the two types inorganic fillers. The aggregation will be accelerated by the electrostatic attraction of the two types of fillers in the combined filler system. In combination with the large aspect ratio of GO platelets it is expected that a kind of "proto-char" might be preformed in the melt of pyrolysis products of PS. Formation of such band-like aggregates will increase the effective lateral dimension of the fillers. This, in turn, may allow for a more complete and mechanically stable coverage of the sample surface which in turn is expected to improve the barrier properties of the char formed. As this proposed mechanism is based on heterocoagulation it will only be observable when particles with opposing surface potentials like LDH (positive) and GO (negative) are present in sufficient concentration in the melt of pyrolysis products. This might explain why after char has formed, the combination of the two fillers lowers HRR significantly more as compared to the nanocomposites filled with just one type of inorganic filler. Unfortunately, the char is too fragile to allow for direct evidence by e.g. high resolution EDX analysis. Moreover, for the GO/chemically derived graphene type of filler, element contrast will be insufficient to differentiate it from the remaining char components.

4. Conclusion

A novel combination of LDH-DBP and GO-DDA was tested as a synergistic flame retardant. Appropriate surface modification was key to obtain stable suspensions of the two nano-additives in an organic solvent. The applied surface modification must impede heterocoagulation of in pristine state oppositely charged nano-additives during blending as confirmed by TEM, forced centrifugation, and PSD measurements.

Cone calorimeter results showed a significant reduction of PHRR

of 47% at relatively low loading of a combination of 5 wt% LDH-DBP and 0.5 wt% GO-DDA. The formation of protective layer isolating the burning polymer from the flame lead to a combustion at much lower HRR resulting in dramatically prolonged burn out time (154%). This superior flame retardancy stresses the potential of utilizing LDHs with graphite-based compounds as FRs in polymer nanocomposites. We propose a mechanism based on enhanced char formation that is driven by heterocoagulation during combustion. At this point, surface modifiers stabilizing the oppositely charged nano-additives are thermally detached while viscosity is lowered by pyrolysis allowing for sufficient mobility of the two types of inorganic fillers.

Acknowledgments

The authors thank Kropfmühl AG, for providing graphite. B. D-B. also acknowledges the German Academic Exchange Service (DAAD) for financial support. This work was further supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) within the Collaborative Research Center (SFB 840).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.03.020>.

References

- [1] B. Scharrel, T.R. Hull, *Fire Mater.* 31 (5) (2007) 327–354.
- [2] B. Dittich, K.A. Wartig, D. Hofmann, R. Mülhaupt, B. Scharrel, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (8) (2013) 1495–1505.
- [3] M.R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, A.H. Gröschel, A.H.E. Müller, C.A. Wilkie, J. Breu, *J. Mater. Chem.* 21 (32) (2011) 12110–12116.
- [4] M.R. Schütz, H. Kalo, T. Lunkenbein, J. Breu, C.A. Wilkie, *Polymer* 52 (15) (2011) 3288–3294.
- [5] B. Diar-Bakerly, G. Beyer, R. Schobert, J. Breu, Significance of aspect ratio on efficiency of layered double hydroxide flame retardants, in: A.B. Morgan, C.A. Wilkie, G.L. Nelson (Eds.), *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science* American Chemical Society, 2012, pp. 407–425.
- [6] Z. Matusinovic, H. Lu, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (9) (2012) 1563–1568.
- [7] F.M. Uhl, Q. Yao, C.A. Wilkie, *Polym. Adv. Technol.* 16 (7) (2005) 533–540.
- [8] C. Nyambo, P. Songtipya, E. Manias, M.M. Jimenez-Gasco, C.A. Wilkie, *J. Mater. Chem.* 18 (40) (2008) 4827–4838.
- [9] C. Nyambo, D. Chen, S. Su, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (8) (2009) 1298–1306.
- [10] L. Wang, S. Su, D. Chen, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (5) (2009) 770–781.
- [11] L. Wang, X. Xie, S. Su, J. Feng, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (4) (2010) 572–578.
- [12] D.W. Edward, V.I. Sergei, Flame retardants in commercial use or development for polyolefins, in: *Flame Retardants for Plastics and Textiles* Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009, pp. 3–34.
- [13] L.S. Birnbaum, D.F. Staskal, *Environ. Health Perspect.* 112 (1) (2003) 9–17.
- [14] R.J. Law, D. Herzke, S. Harrad, S. Morris, P. Bersuder, C.R. Allchin, *Chemosphere* 73 (2) (2008) 223–241.
- [15] S. Bourbigot, M. Le Bras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire Mater.* 24 (4) (2000) 201–208.
- [16] J.W. Gilman, T. Kashiwagi, J.D. Lichtenhan, *Sampe J.* 33 (4) (1997) 40–46.
- [17] M. Zapparano, M. Franceschi, S. Bellayer, J.W. Gilman, S. Meriani, *Polymer* 46 (22) (2005) 9314–9328.
- [18] M. Zapparano, S. Bellayer, J.W. Gilman, M. Franceschi, F.L. Beyer, R.H. Harris, S. Meriani, *Polymer* 47 (2) (2006) 652–662.
- [19] A. Edenharter, J. Breu, *Appl. Clay Sci.* 114 (2015) 603–608.
- [20] F.R. Costa, U. Wagenknecht, G. Heinrich, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (10) (2007) 1813–1823.
- [21] F.M. Uhl, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2) (2004) 215–226.
- [22] Z. Matusinovic, H. Lu, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (9) (2012) 1563–1568.
- [23] C. Manzi-Nshuti, D. Chen, S. Su, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (8) (2009) 1290–1297.
- [24] M.C. Despinasse, B. Scharrel, *Thermochim. Acta* 563 (2013) 51–61.
- [25] C.X. Zhao, Y. Liu, D.Y. Wang, D.L. Wang, Y.Z. Wang, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (7) (2008) 1323–1331.
- [26] G. Zhang, P. Ding, M. Zhang, B. Qu, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (9) (2007)

- 1715–1720.
- [27] C. Jiao, X. Chen, *J. Therm. Anal. Calorim.* 98 (3) (2009) 813–818.
- [28] D. Evans, R. Slade, Structural aspects of layered double hydroxides, in: X. Duan, D. Evans (Eds.), *Layered Double Hydroxides* Springer Berlin/Heidelberg, 2006, pp. 1–87.
- [29] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1998 (10) (1998) 1439–1446.
- [30] A.L. Higginbotham, J.R. Lomeda, A.B. Morgan, J.M. Tour, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (10) (2009) 2256–2261.
- [31] Y. Han, Y. Wu, M. Shen, X. Huang, J. Zhu, X. Zhang, *J. Mater. Sci.* 48 (12) (2013) 4214–4222.
- [32] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) (1958) 1339.
- [33] I. Dékány, R. Krüger-Grasser, A. Weiss, *Colloid Polym. Sci.* 276 (7) (1998) 570–576.
- [34] P. Feicht, D.A. Kunz, A. Lerf, J. Breu, *Carbon* 80 (2014) 229–234.
- [35] U. Hofmann, R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. A/B* 72 (4) (1939) 754–771.
- [36] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, *Nat. Nano* 3 (2) (2008) 101–105.
- [37] Y. Zhang, J.R.G. Evans, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 408 (1) (2012) 71–78.
- [38] M. Modesti, A. Lorenzetti, S. Besco, D. Hreja, S. Semenzato, R. Bertani, R.A. Michelin, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (12) (2008) 2166–2171.
- [39] S. Bourbigot, S. Duquesne, *C. Jama, Macromol. Symp.* 233 (2006) 180–190.
- [40] J.W. Gilman, *Appl. Clay Sci.* 15 (1–2) (1999) 31–49.
- [41] J.W. Gilman, Flame retardant mechanism of polymer-clay-nanocomposites, in: A.B. Morgan, C.A. Wilkie (Eds.), *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Hoboken, Wiley, 2007, pp. 67–87.
- [42] Z. Matusinovic, H. Lu, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (9) (2012) 1563–1568.
- [43] Z. Matusinovic, J.X. Feng, C.A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (8) (2013) 1515–1525.
- [44] Z. Matusinovic, C.A. Wilkie, *J. Mater. Chem.* 22 (36) (2012) 18701–18704.
- [45] Y. Han, Y. Wu, M. Shen, X. Huang, J. Zhu, X. Zhang, *J. Mater. Sci.* 48 (12) (2013) 4214–4222.
- [46] D.W. Edward, V.L. Sergei, Overview of modes of action and interaction of flame retardants, in: *Flame Retardants for Plastics and Textiles* Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2009, pp. 241–251.
- [47] B. Scharrel, T.R. Hull, *Fire Mater.* 31 (5) (2007) 327–354.
- [48] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer* 43 (11) (2002) 3247–3255.
- [49] B. Scharrel, U. Braun, U. Knoll, M. Bartholmai, H. Goering, D. Neubert, P. Pötschke, *Polym. Eng. Sci.* 48 (1) (2008) 149–158.
- [50] J.J. Tunney, C. Detellier, *Chem. Mater.* 5 (6) (1993) 747–748.
- [51] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, A. Hirsch, *Chem. – A Eur. J.* 19 (29) (2013) 9490–9496.
- [52] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, *Chem. Mater.* 14 (2) (2002) 881–887.

6.4.2. Supporting Information

1. Particle size distribution of GO and LDH in hydrous suspensions (Figure SI-1)

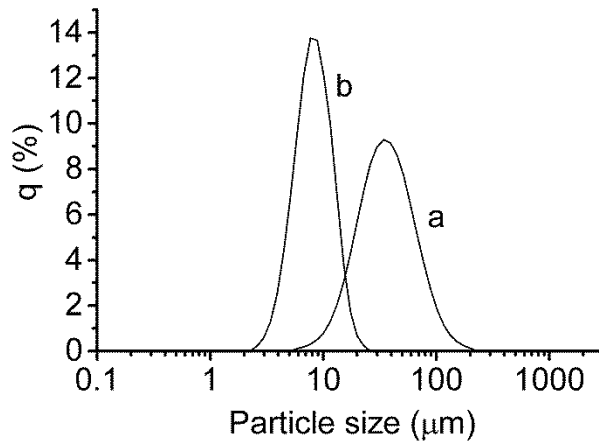


Figure SI-1. Particle size distributions in aqueous suspensions of GO (a) and LDH (b).

2. Influence of three-roll milling on the PSD in THF suspensions: The appearance of small fraction around 0.7 μm

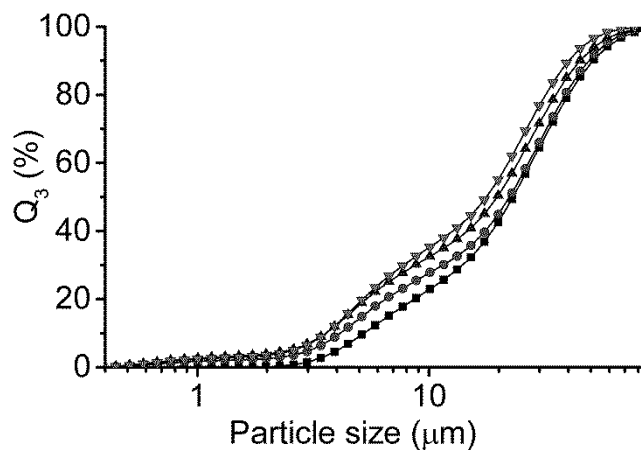


Figure SI-2. Cumulative particle size distributions of PS/LDH-DBP-5wt%-GO-DDA-0.5wt% after increasing numbers of cycles of three roll milling (■) 0 (●) 2 (▲) 4, and (▼) 6. The static light scattering was done in THF suspension.

While the particle size fraction at around 5 μm (attributed to LDH) was shifted toward a smaller PSD after 2 cycles of three roll milling, the particle size fraction at around 25 μm (attributed to GO) remained constant. At the same time, a fraction of smaller particles (0.7 μm) had appeared (Figure SI-2). This evidence supports the argument that this fraction is resulting from destruction of a few existing rose-like LDH aggregates.

After 4 and 6 cycles of three roll milling, the GO fraction was also slightly shifted towards a smaller PSD, which could possibly be explained by some breakage of the GO platelets.

3. Melt viscosity measurements of PS nanocomposites

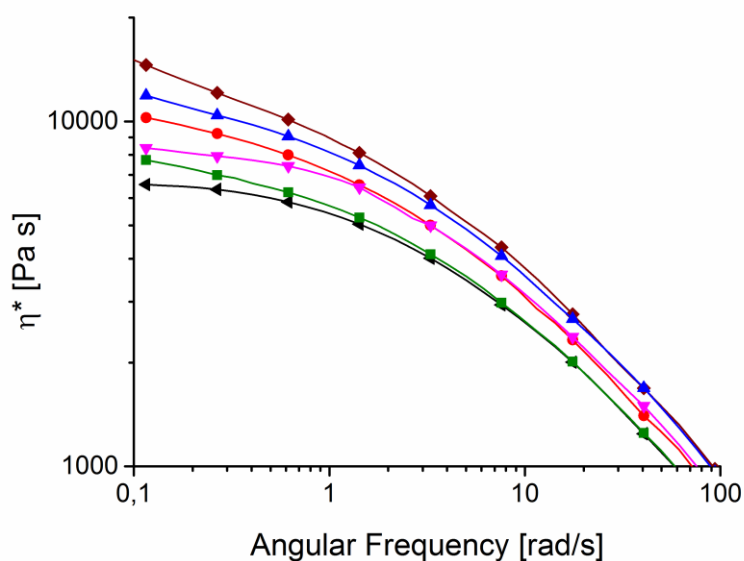


Figure SI-3. Melt rheological behavior for PS nanocomposites with
 (◄) PS (▼) PS/GO-DDA-0.5wt% (●) PS/LDH-DBP-5wt%, (■) PS/GO-
 DDA-1.0wt%, (▲) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-0.5wt%, and
 (◆) PS/LDH-DBP-5wt%/GO-DDA-1.0wt%.

7. Appendix

7.1. Alternatives Herstellungsverfahren für Graphenoxid

7.1.1. Hypothesen

Ein grundlegendes Problem bei der Oxidation von Graphit (G) zu GO ist der selbstisolierende Charakter. Jede Oxidation von der Oberfläche her führt zu einer Umhüllung elektrisch leitenden Gs mit GO. Die Abfuhr von Elektronen aus dem Kern des Taktoids wird daher nach kurzer Zeit zum Erliegen kommen. Alle etablierten Synthesen arbeiten daher in starken konzentrierten Säuren, die zudem interkalieren können. Dadurch wird auch die interne Oberfläche des Gs für das Oxidationsmittel und somit auch für den Elektronenübertrag zugänglich. Zudem werden sehr starke Oxidationsmittel verwendet. Thermodynamisch sollte die Oxidation bereits ab Potentialen $> 0.6 \text{ V}^{[1]}$ möglich sein und damit kämen eigentlich eine ganze Reihe von Oxidationsmittel in Frage, die allesamt für einen technischen Prozess attraktiver wären als die etablierten Oxidationsmittel. Unserer Hypothese nach hängt diese hohe Überspannung nicht nur mit der Änderung der elektrischen Leitfähigkeit während der Oxidation zusammen, sondern vor allem mit der drastischen Änderung der Benetzungseigenschaften. Die herausragende Rolle von Schwefelsäure ist unserer Meinung nach nicht nur mit der Interkalation zu begründen, sondern mit ihren Suspensionseigenschaften. Aufgrund dessen sollten ebenfalls Lösemittel verwendet werden können, die möglichst kleine Kontaktwinkel sowohl für G als auch GO aufweisen. Das Suspensionsmedium muss selbstredend oxidationsstabil sein. Lösemittel mit großen Kontaktwinkeln sollten sich durch den Einsatz von oxidationsstabilen Tensiden verwenden lassen.

Das Potential nahezu aller Kompositanwendungen skaliert direkt mit dem Aspektverhältnis. Die Delaminierung von GO gelingt auch tatsächlich. Triebkraft hierfür ist die osmotische Quellung der Zwischenschichtkationen. Diese ist wiederum abhängig von der Schichtladung und der Ionenstärke des Suspensionsmediums. Die Acidität der ionogenen Gruppen von GO ist gering, die Ladung ist maximal bei $\text{pH} > 9$. Die Anzahl der Gegenionen im Zwischenschichtraum, und damit der erzeugbare osmotische Druck, ist direkt an die Ladungsdichte des GO gekoppelt. Der osmotische Druck nimmt zudem proportional mit der Ionenstärke ab. Für eine spontane Delaminierung von GO ist es also günstig in destilliertem Wasser bei pH-Werten um 9 zu suspendieren. Das einmal dela-

minierte GO erfährt bei diesen Bedingungen zudem eine optimale elektrostatische Stabilisierung und die Suspensionen sind stabil. Unglücklicherweise arbeiten alle etablierten Syntheserouten^[2-4] für GO bei $\text{pH} < 0$ und extrem hohen Ionenstärken. Auf dem Weg zu optimalen Delaminationsbedingungen werden daher Unmengen von Abwasser produziert.

Was man eigentlich will, ist eine Synthese von GO mit nicht-ionogenen Oxidationsmitteln unter leicht alkalischen Bedingungen in einem leicht abzutrennenden Lösemittel. Auch wenn die Oxidationskraft im Alkalischen immer geringer ist, gibt es doch noch eine ganze Reihe von molekularen Oxidationsmitteln, die thermodynamisch in der Lage sein sollten, G zu oxidieren. Bei Verwendung von EG sollte eine (weitgehende) Oxidation aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche auch ohne vorherige Interkalation möglich sein.

7.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Auf unseren Hypothesen basierend wurden oxidationsstabile, nicht-ionogene Lösemittel ausgewählt, die kleine Kontaktwinkel sowohl auf G als auch auf GO zeigen. Aus der Literatur ist bekannt, dass die oberflächliche Oxidation von CNTs in Acetonitril funktioniert.^[5] Der Kontaktwinkel von 42° wurde deshalb als Orientierungsmarke genommen. Dadurch schränkte sich die Auswahl auf Acetonitril und die halogenierten Lösemittel ein. Die Verwendung von Tensiden könnte die Oberflächenspannungen der Komponenten nötigenfalls weiter verringern.

Die Oxidationsmittel wurden nach der Analyse eines wahrscheinlichen Reaktionsmechanismus der etablierten Synthesewege und mit dem Ziel der unproblematischen Aufreinigung ausgewählt. Dabei ist der erste Schritt ein Elektronenabzug aus dem Leitungsband des Gs. Der Radikalbildner Dibenzoylperoxid (BPO) sollte dies übernehmen und ebenfalls die so geschaffene positive Ladung am G durch das sich bildende Benzoessäureanion stabilisieren. Mit Hilfe der meta-Chlorperbenzoesäure (mCPBA) als Epoxidationsmittel sollten im nächsten Schritt Sauerstoffgruppen eingebracht werden.

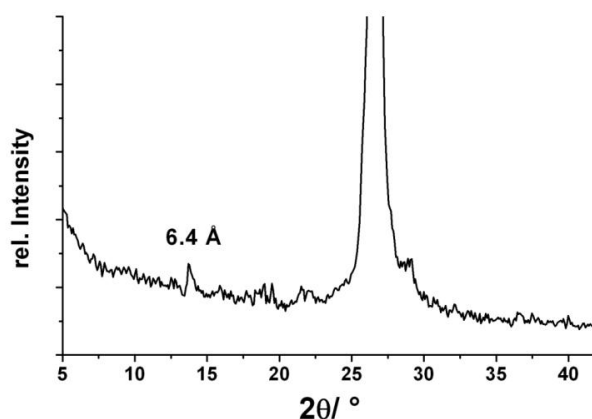
Für die drei Parameter Benetzungseigenschaften des Lösungsmittels, Löslichkeit der Oxidationsmittel und Tenside musste eine Schnittmenge gefunden werden. Durch Löslichkeitstests verschiedener Oxidationsmittel und perfluorierter Tenside in Lösungsmitteln mit guten Benetzungseigenschaften wurden geeignete Kombinationen erarbeitet, die sich in Tabelle 1 wiederfinden.

Tabelle 1: Benetzungseigenschaften von Lösungsmitteln und Löslichkeiten von Oxidationsmitteln und Tensiden.

	Acetonitril	Hexafluor-isopropanol	Dichlormethan	Perfluorbutyl-tetrahydrofuran
1. Kontaktwinkel				
auf Graphit	23-42°	0°	0°	0°
auf GO	22°	<10°	19°	<10°
2. Löslichkeit der Oxidationsmittel				
BPO	V1		V3	
mCPBA				
Harnstoff/H ₂ O ₂		V2		
Trifluoressigsäure				
3. Löslichkeit der Tenside				
Perfluoroktan-carbonsäure				
Perfluoroktan-sulfonsäure				
nichtionisches Tensid (FC-4430)				

■ löslich ■ wenig löslich ■ unlöslich

V1) Für die Minimierung der Oberflächenspannung zwischen G und den Oxidationsmitteln wurde ein nichtionisches perfluoriertes Tensid verwendet. Die Reaktion lief zehn Tage bei 60°C, wobei täglich erneut Oxidationsmittel hinzugefügt wurde. Das PXRD des Produkts zeigte einen für GO typischen d-Wert von 6.4 Å (Abbildung 7).

**Abbildung 7: PXRD des Oxidationsprodukts mit BPO/mCPBA und einem nichtionischen Tensid (FC-4430) in Acetonitril.**

Dieses Ergebnis wurde daraufhin mit der Messung eines Raman-Spektrums überprüft. Der Oxidationsversuch wurde wegen einer eventuellen Alterung der Probe wiederholt.

Doch zeigten die Raman-Spektren keine Erhöhung der D-Bande und folglich keine Oxidation (Abbildung 8).

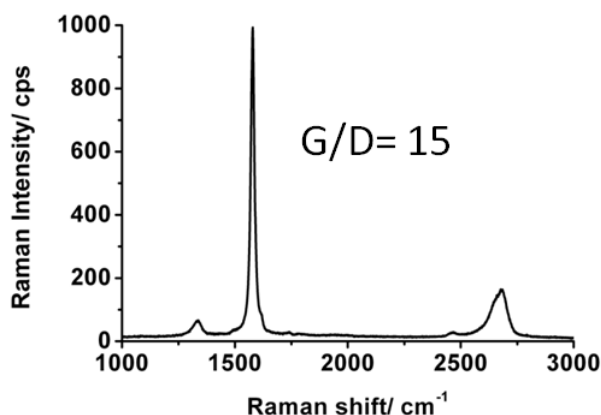


Abbildung 8: Raman-Spektrum des Oxidationsprodukts mit BPO/mCPBA und einem nichtionischen Tensid (FC-4430) in Acetonitril.

V2) Weiterhin wurde ein anderes System getestet beim dem Trifluorperessigsäure das primäre Oxidationsmittel darstellt. Sie ist eins der stärksten organischen Oxidationsmittel (~ 1.7 V) und wird in situ durch die Oxidation von Trifluoressigsäureanhydrid mit H_2O_2 hergestellt. Als konzentrierte H_2O_2 -Quelle wurde ein Harnstoff/ H_2O_2 -Addukt verwendet, welches sicher handhabbar ist. Das Lösungsmittel Hexafluorisopropanol steigert zusätzlich die Reaktivität von H_2O_2 . Die Vorteile dieses Systems liegen darin, dass die Trifluoressigsäure und das Hexafluorisopropanol aufgrund ihrer niedrigen Siedepunkte nach der Reaktion leicht im Vakuum abgezogen werden können und der verbleibende Harnstoff in Wasser für ein basisches Milieu sorgen würde, was förderlich für die Delaminierung des entstandenen GO ist. Des Weiteren müsste die Trifluoressigsäure nur in einer katalytischen Menge hinzugefügt werden, da sie dann, durch die stetige Zugabe des sekundären Oxidationsmittels H_2O_2 , regenerativ zum primären Oxidationsmittel Trifluorperessigsäure oxidiert würde (Abbildung 9). Außerdem ist bekannt, dass Trifluoressigsäure interkaliert werden kann, wodurch auch die innere Oberfläche erreicht wird.^[6]

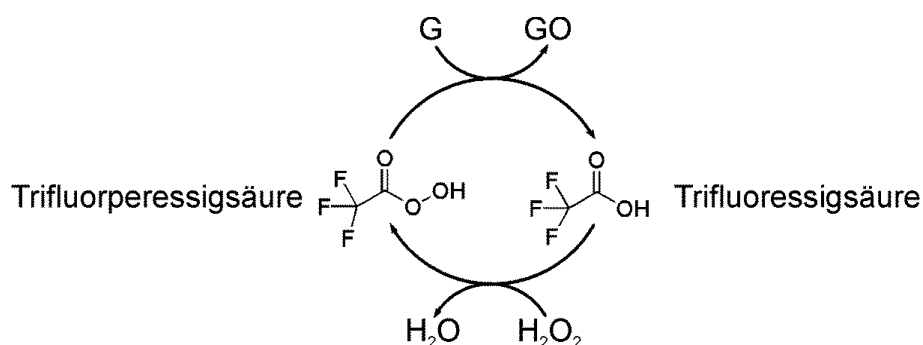


Abbildung 9: Katalysezyklus zur Oxidation von G.

Auf ein Tensid konnte hier verzichtet werden, da die Trifluoressigsäure und somit auch die Trifluorperessigsäure sowohl G als auch GO benetzen.

Die Raman-Spektren zeigten teilweise erstaunlich niedrige G/D-Verhältnisse bis zu 1, die einen sehr hohen Oxidationsgrad widerspiegeln (Abbildung 10).

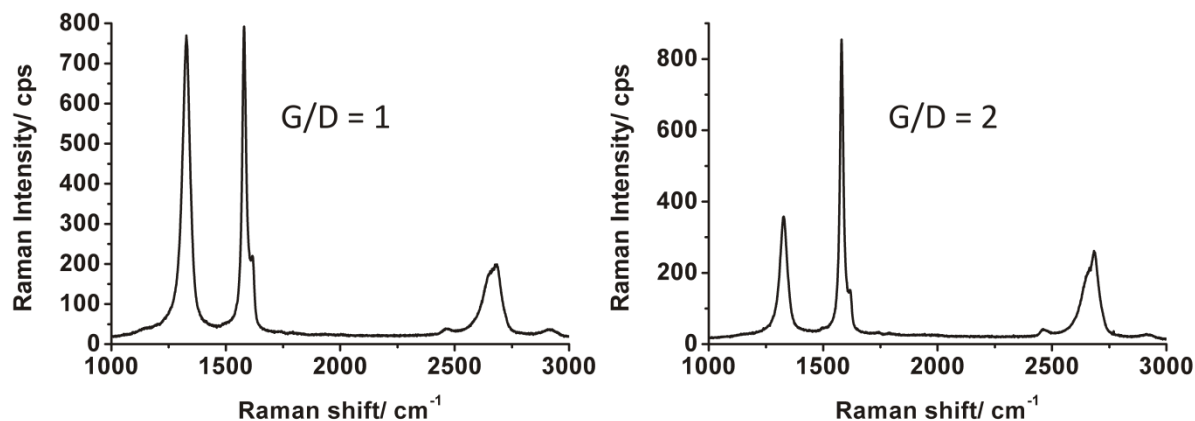


Abbildung 10: Raman-Spektren des Oxidationsprodukts von G mit Trifluoressigsäure und H₂O₂ in Hexafluorisopropanol.

Dabei hat die D-Bande eine äußerst schmale Halbwertsbreite. Bei Der G-Bande ist eine kleine Schulter zu erkennen, welche als G'-Bande bezeichnet wird. Diese tritt, wie wir herausfanden, bei Interkalationsverbindungen auf. Zwar würde dies bedeuten, dass kein GO entstanden ist, jedoch hatten wir bemerkenswerterweise eine Interkalationsverbindung mit H₂O₂ als Oxidationsmittel hergestellt. Dies wurde bis dato noch nicht beobachtet.

V3) Die unterschiedlichen Oxidationsgrade ließen sich mit einer wohl zu geringen externen Oberfläche des Ausgangs-EGs erklären, wodurch eine noch weitgehendere Oxidation unterbleibt. Noch dazu führt die Passivierung der G-Oberfläche mit GO zum Erliegen der weiteren Oxidation. Durch Abtragen der oxidierten Schicht und der Schaffung neuer Oberfläche kann dies umgangen werden, wodurch die Oxidation weiterlaufen sollte. Dies kann einerseits durch Scherkrafteintrag über ein Dispergiergerät (SilentCrusher) geschehen. Andererseits könnte dies auch mit einem 2-Phasen-Gemisch erreicht werden. Der oberflächlich oxidierte und nun hydrophile G würde in die Wasserphase übergehen, vom Wasser würde die GO-Schicht osmotisch gequollen und dadurch delaminiert. Der restliche G würde zurück in die organische Phase gehen und nun weiter oxidiert werden. Für ein 2-Phasen-System eignen sich chlorierte und perfluorierte Lösungsmittel, da nur diese gleichzeitig oxidationsstabil und nicht mit Wasser mischbar sind. Eine Auflistung findet sich in Tabelle 2 wieder.

Tabelle 2: Übersicht über die Mischbarkeiten von Lösungsmitteln und Löslichkeiten von Oxidationsmitteln und Tensiden.

	Acetonitril	Hexafluor-isopropanol	Dichlormethan	Perfluorbutyl-tetrahydrofuran
Mischbarkeit				
Wasser				
Löslichkeit der Oxidationsmittel				
BPO				
mCPBA				
Harnstoff/H ₂ O ₂				
Trifluoressigsäure				
Löslichkeit der Tenside				
Perfluoroktan-carbonsäure				
Perfluoroktan-sulfonsäure				
nichtionisches Tensid (FC-4430)				

Aus Tabelle 2 wird ersichtlich, dass nur in Dichlormethan die Oxidationsmittel und ein nichtionisches Tensid löslich sind. Dieses System wurde sowohl mit als auch ohne Tensid getestet, um herauszufinden, ob es überhaupt nötig ist, die Oberflächenspannung der Oxidationsmittel gegenüber G herunterzusetzen. Die Reaktionen liefen bei 60°C für 30 Stunden und wurden stündlich mit dem SilentCrusher für 5 Minuten bei 15000 U/min behandelt. Anhand der Raman-Spektren (Abbildung 11) ist zu erkennen, dass es ohne Tensid zu keiner Oxidation führt, da das G/D-Verhältnis mit 11 im Bereich des Ausgangsgraphits liegt.

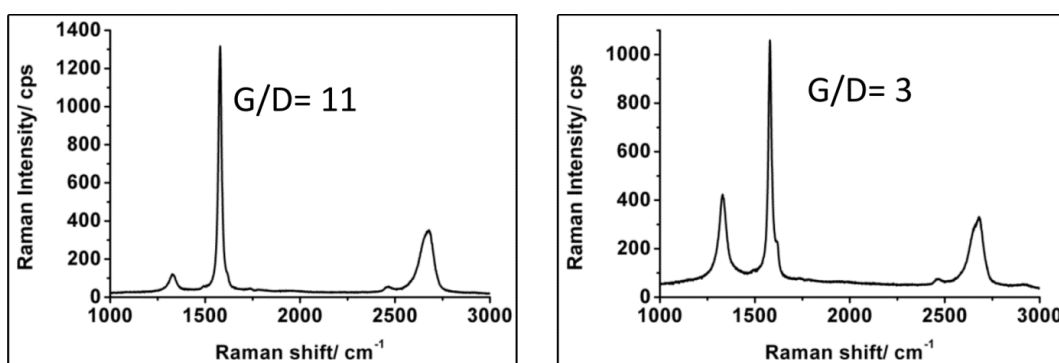


Abbildung 11: Raman-Spektren der Oxidationsprodukte mit BPO/mCPBA. Ohne (links) und mit (rechts) einem nichtionischen Tensid in Dichlormethan/Wasser.

Wohingegen die 2-Phasen-Reaktion mit Tensid zu einer deutlichen Erhöhung der D-Bande des Produktes führte, der G/D-Wert auf 3 absank und folglich ein Oxidationspro-

dukt erhalten wurde. Zwar ist hier die G'-Bande erkennbar, jedoch besitzt keiner der verwendeten Stoffe die Fähigkeit zur Interkalation. Eine Optimierung dieser Reaktion bezüglich Zeit und Temperatur führte nicht zu einem höheren Oxidationsgrad. Mit dem verwendeten Oxidationsmittel war jedoch noch nicht das Ideal erreicht, da deren reduzierte Form Carbonsäuren sind, die ionogen und etwas wasserlöslich sind. Somit kann der 2-Phasen-Prozess mit Hilfe eines perfluorierten Oxidationsmittels, das sich nicht mit Wasser mischt, zusätzlich verbessert werden. Dazu wurde ein perfluoriertes Oxaziridin synthetisiert, welches als Epoxidierungsmittel dient (Abbildung 12).

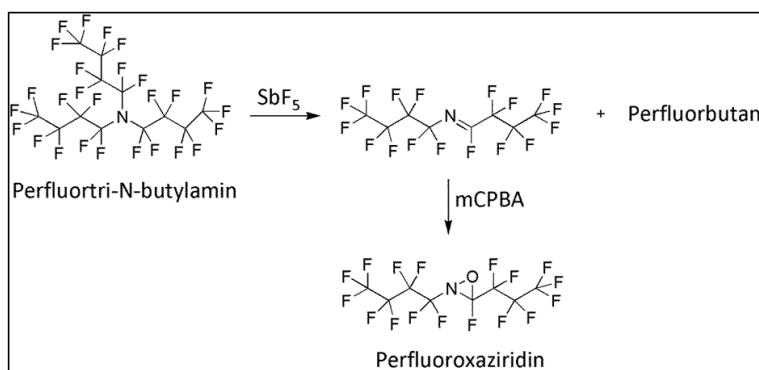


Abbildung 12: Reaktionsschema für die Synthese eines perfluorierten Oxaziridins.

Das Perfluortri-N-butylamin wurde mit Antimonpentafluorid in einer Eliminierungsreaktion bei 110°C umgesetzt.^[7] Nachfolgend wird das Perfluorimin destillativ aufgereinigt und anschließend mit mCPBA gelöst in Acetonitril zum Perfluoroxaziridin oxidiert.^[8] Die deutlichsten Unterschiede im ¹⁹F-NMR (Abbildung 13) der Verbindungen sind an den Fluoratomen **4** und **5** zu erkennen. Die beiden Fluoratome **4** sind im Perfluorimin chemisch äquivalent und zeigen nur ein Signal. Nach der Epoxidierung haben sie unterschiedliche chemische Umgebungen und damit verbunden verschiedene chemische Verschiebungen. Das im Perfluorimin direkt an das C der entschirmenden C-N-Doppelbindung gebundene **5** ist stark tieffeldverschoben. Nach der Epoxidierung ist die Abschirmung gering und das Signal von **5** liegt nun bei niedrigeren ppm-Werten.

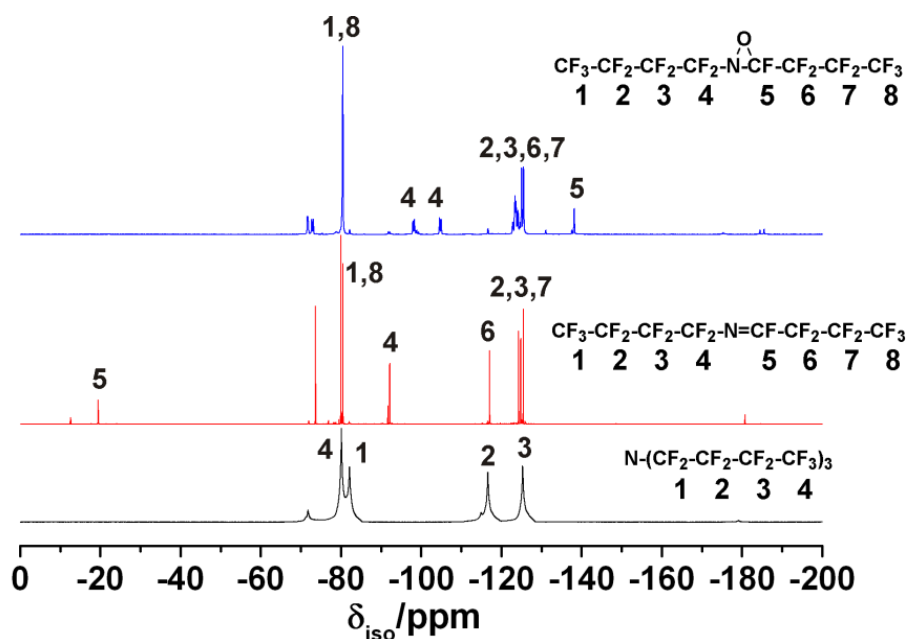


Abbildung 13: ^{19}F -NMR von Perfluorotri-N-butylamin (schwarz), Perfluorimin (rot) und Perfluoroxaziridin (blau).

Das IR-Spektrum (Abbildung 14) des Perfluorimins zeigt eine ausgeprägte, schmale C=N-Schwingungsbande bei etwa 1800cm^{-1} , welche bei dem Perfluoroxaziridin nicht mehr vorhanden ist.

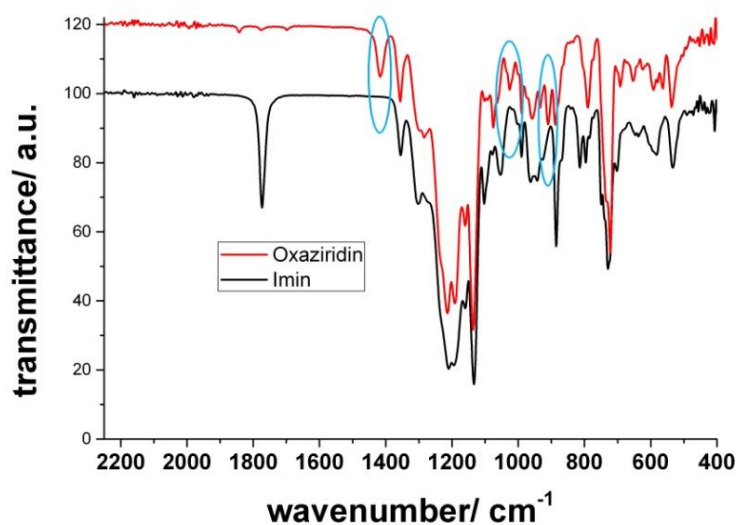


Abbildung 14: IR-Spektren von Perfluorimin (schwarz) und Perfluoroxaziridin (rot).

Das Perfluoroxaziridin diente in der Reaktion als Löse- und Oxidationsmittel. Neben der Verwendung eines EGs wurde ebenfalls eine Reaktion mit der SO_3 -Interkalationsverbindung (GIV SO_3) durchgeführt, da wir davon ausgingen, dass der Bildungsmechanismus von GO wahrscheinlich über eine Graphitinterkalationsverbindung (GIV) läuft. Als Extraktionsphase wurde eine 0.01 M NaOH Lösung verwendet. Abbildung 15 zeigt dieses 2-Phasen Gemisch, wobei der G sich vor allem in der Phasengrenze

sammelte. Dies könnte bereits ein Hinweis für eine Oxidation gewesen sein, da der teilweise oxidierte G mit der hydrophilen Seite in der Wasserphase ist, während die nicht-oxidierte, hydrophobe Seite in der perfluorierten Phase verbleibt, analog zu einem Tensid. Jedoch zeigte keines der aufgenommenen Raman-Spektren eine verstärkte D-Bande und somit auch keine Oxidation.

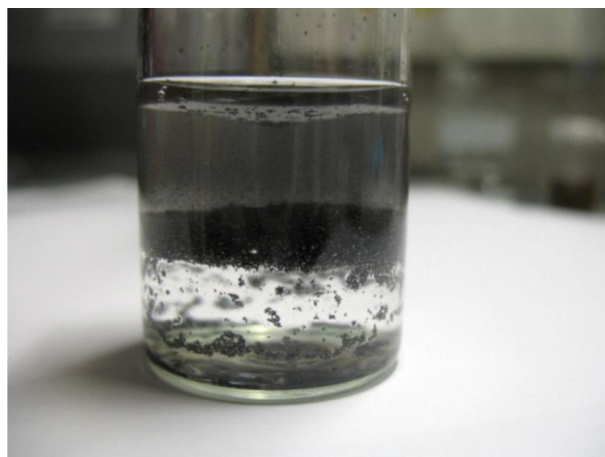


Abbildung 15: Foto der 2-Phasen-Oxidationsreaktion von GIV SO_3 mit Perfluoroxaziridin (untere Phase) und 0.01 M NaOH (obere Phase).

Vermutlich könnte eine zu hohe Oberflächenspannung an der Phasengrenze den Übergang eines Oxidationsproduktes unterbunden haben, weswegen in einem weiteren Ansatz ein perfluoriertes Tensid hinzugefügt wurde. Diese Ergebnisse waren äußerst vielversprechend. Die NaOH-Phase hatte eine für GO typische gelb-goldene Färbung (Abbildung 16). Noch dazu wurde durch den Tyndall Effekt eine kolloidale Suspension nachgewiesen (Abbildung 16 rechts).

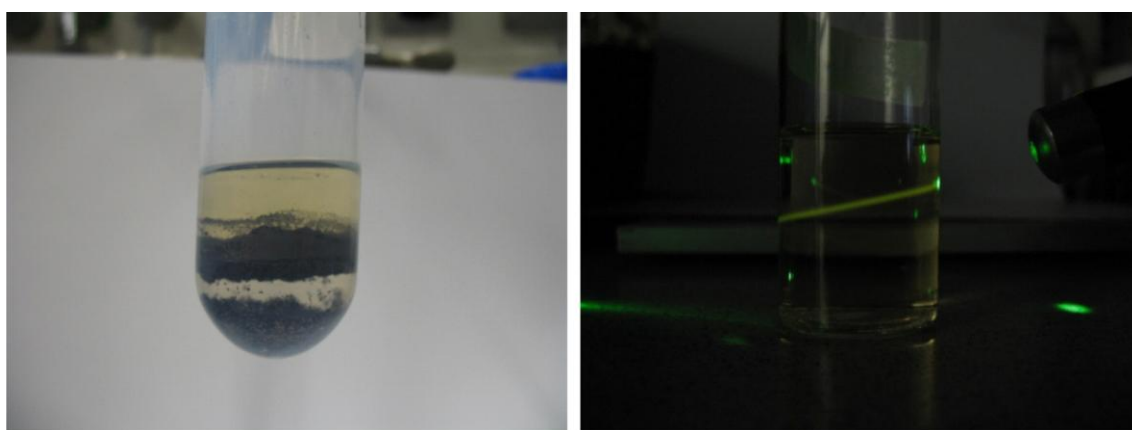


Abbildung 16: Links: Foto der 2-Phasen-Oxidationsreaktion von GIV SO_3 und Perfluoroktansäure mit Perfluoroxaziridin (untere Phase) und 0.01 M NaOH (obere Phase). Rechts: Tyndall Effekt in der extrahierten NaOH-Phase.

Die darin enthaltene Menge des Reaktionsprodukts konnte durch den Vergleich mit einer GO-Suspension, die solange verdünnt wurde bis sie dieselbe Konzentration/Farbe

aufwies, abgeschätzt werden. Die 20 mL enthielten etwa 2 mg des Reaktionsprodukts. Die mit der stark verdünnten Suspension hergestellten Proben für Raman-Spektren zeigten ausschließlich Banden für das Tensid. Doch hätte es sein können, dass die GO Menge die Nachweisgrenze von 5 Gew.-% in Bezug auf das Tensid unterschritt. Ein indirekter Nachweis in Form einer Oberflächenmodifikation mit einem Alkylammonium sollte Klarheit schaffen. Sollte das Kolloid nach Zugabe des Alkylammonium-Kations floccen, wäre dies ein starker Hinweis für die Bildung von GO. Noch dazu hätte das GO extrahiert werden können und für weitere Analytik in konzentrierter Form verwendet werden können. Doch bereits bei der Zugabe von Ethanol als Dispergierhilfe fiel ein weißer Feststoff aus und die Suspension wurde farblos. Dieser Feststoff konnte nicht GO sein, da GO in Ethanol sehr stabile Dispersionen bildet. Das Raman-Spektrum des Präzipitats konnte allein dem Tensid zugeordnet werden. Die gelb-goldene Farbe entstand wohl durch Zersetzungsprodukte des Perfluoroxaziridins.

Keine der von uns durchgeführten Reaktionen führte zu einer Bildung von GO. Offenbar ist ein komplexes Zusammenspiel einer Reihe von Faktoren in einem engen Rahmen für die Bildung von GO notwendig. Unsere Versuche diese Parameter zu unseren Gunsten (Minimierung der Kosten/Abfallstoffe, Maximierung der Zeitersparnis (Vermeidung der Dialyse)) zu verändern schlugen fehl. Blicke die Frage nach dem wieso? Eine detaillierte Analyse des Reaktionsmechanismus der etablierten Methoden soll hierbei helfen.

Die Synthese von GO bildet eine Schnittstelle zwischen der anorganischen und der organischen Chemie. Somit muss auch der Bildungsmechanismus in zwei unterschiedliche Oxidationsreaktionen aufgeteilt werden.

Zuerst wird der G durch den Abzug von Elektronen aus dem Leitungsband oxidiert. Dies findet in einem Potentialbereich von 0.4-1.4 V statt.^[9;10] Es bilden sich GIV unterschiedlicher Stufe. Stufe 1 bedeutet, das Interkalat ist zwischen jeder G-Schicht; bei der Stufe 2 ist das Interkalat zwischen jeder zweiten G-Schicht usw. Erst bei einem Potential von 1.4 V bildet sich die GIV der Stufe 1. Darunter werden nur höhere Stufen beobachtet. Jedoch ist nicht nur das Potential entscheidend, welche Stufe sich bildet, sondern auch die Stärke der Säure. So bilden sich in starken Säuren (H_2SO_4 , HNO_3) GIV der Stufe 1, wohingegen in schwächeren Säuren (H_3PO_4), wenn überhaupt, nur höhere Stufen erreicht werden können.^[11;12] Ein weiterer essentieller Faktor ist die Konzentration der Säure. Als Beispiel für den Einfluss der Säurekonzentration ist zu erwähnen, dass sich in einer 83%igen Schwefelsäure auch mit einem Überschuss an Oxidationsmittel keine GIV der 1.Stufe bildet, sondern ausschließlich die 2. Stufe. In einer 63%igen Schwefelsäure geht

die Oxidation nur bis zur 3. Stufe und bei Konzentrationen unter 50% kann keine GIV mehr nachgewiesen werden.^[11;13-16] Die GIV werden von Wasser reduziert, doch offensichtlich gibt es eine kritische Wassermenge bis zu der die GIV stabil sind.

Erst nachdem sich eine 1. Stufe GIV gebildet hat, werden Sauerstoffgruppen eingebracht, wobei der G nur formal oxidiert wird. Es werden keine Elektronen abgezogen, allein der Negativitätsunterschied von Kohlenstoff und Sauerstoff führt zu einer hin zum Sauerstoff polarisierten kovalenten Bindung und der Kohlenstoff erhält dadurch eine positive Formalladung. Im Prinzip werden die positiven Ladungen der GIVs durch positive Partialladungen fixiert. Dazu werden Oxidationsmittel mit einem Potential von mindestens 1.6 V benötigt, da sonst die GIV mit einem Potential von 1.6 V^[17] nicht oxidiert werden kann. Jedoch ist dies keine allgemeingültige Aussage, denn mit Peroxodischwefelsäure (2 V) oder auch Ozon (2.1 V) wird kein bzw. nur mit äußerst geringen Umsatz GO erhalten. Nach Böhm kommt es bei der Oxidation der GIV zu Graphitoxid nicht auf ein hohes Oxidationspotential an, sondern darauf, dass Sauerstoff in einer besonders aktiven Form frei wird. So verläuft die anodische Oxidation zu GO in Perchlorsäure weitgehender als in Schwefelsäure. Der 002 Reflex von G nach der anodischen Oxidation in Perchlorsäure ist, im Gegensatz zur Oxidation in Schwefelsäure, nicht mehr zu erkennen.^[17] Des Weiteren ist für die Bildung von GO ein bestimmter Wassergehalt in der Reaktionsmischung von Nöten. Bei Versuchen mit verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen stellte sich heraus, dass bei der Reaktion in 85%iger Schwefelsäure ausschließlich GO entsteht, wohingegen bei niedrigerer Konzentration kein GO gebildet wurde und bei höherer Konzentration neben GO noch G vorhanden war. Wahrscheinlich ist Wasser für die Bildung von GO essentiell. Ubbelohde et al.^[9] zogen die Möglichkeit in Betracht, dass durch das Wasser die GIV hydrolysiert wird, welches dann durch Protonen- und Valenzverlagerung ein erster, wesentlicher Schritt zu Bildung von GO ist (Abbildung 17).

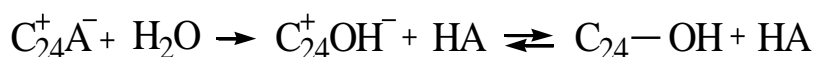


Abbildung 17: Reaktionsgleichung zur Hydrolyse einer GIV.

Zwar sind die positiven Ladungen in der GIV delokalisiert, jedoch kann es möglich sein, dass über die Hydrolyse Hydroxylgruppen entstehen. In Folge der sp^3 -Hybridisierung wird das G-Gitter an diesen Stellen gestört, wodurch sich in unmittelbarer Nähe weitere Sauerstoffe anlagern können.

Alle vorangegangenen Fakten zeigen ein einmaliges Zusammenspiel verschiedener Faktoren. Eine besondere Bedeutung kommt dabei der Säure zu. Sie ist für eine gute Disper-

gierung/Benetzung der Edukte und Produkte zuständig, aber auch für die Interkalation entscheidend, denn sie stabilisiert nicht nur die positive Ladung des G, sondern ermöglicht überhaupt erst eine Oxidation. Die Säurestärke gibt vor, welche bzw. ob sich eine GIV bildet. Anscheinend ist die Säure in der Lage den G zu aktivieren. Generell können Atome/Moleküle nur miteinander reagieren, wenn die energetische Lage der beteiligten Atom-/Molekülorbitale ähnlich ist. Dies geschieht beim G höchst wahrscheinlich durch eine Protonierung und einen Ladungstransfer, ähnlich eines Dopings. Je größer die Säurestärke, desto stärker ist die Protonierung und folglich auch die Aktivierung. Quantenmechanische Rechnungen,^[18] Festkörper-NMR,^[19] Röntgendiffraktometrie^[20] und auch Dispersionsversuche^[21-24] können diese Vermutung untermauern. Die Protonierung ändert die energetische Lage der höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO) und der tiefst liegenden unbesetzten Molekülorbitale (LUMO) des Gs, wodurch sie an die des Oxidationsmittels angepasst und somit erst zugänglich gemacht werden. Das HOMO des Gs könnte dann mit dem LUMO des Oxidationsmittels wechselwirken, wodurch einerseits Elektronendichte aus der konjugierten Doppelbindung des Gs in eine neue Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung geht und so zur Einfachbindung wird und andererseits die Sauerstoffbindung im Oxidationsmittel einen antibindenden Charakter erhält und gelöst wird.

Schlussfolgernd kann herausgestellt werden, dass die drei Faktoren Oxidationsmittel, Säure und Wassergehalt in sich und untereinander so limitiert sind, dass sie einen einzigartigen Schnittpunkt bilden müssen, damit sich GO bildet. Vor allem aber ist es nicht möglich unter nicht-ionischen Bedingungen die Oxidation zum GO durchzuführen.

7.2. Graphitinterkalationsverbindungen und Expandierter Graphit

Für die Herstellung von expandiertem Graphit (EG) werden GIV^[25] verwendet. Dabei sind folgende Faktoren entscheidend für die nach der Expansion entstehende spezifische Oberfläche:

- Interkalationsgrad/-stufe
- Interkalat
- Temperatur

Theoretisch ist die maximale spezifische Oberfläche von delaminiertem Graphit (Graphen) $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.^[26] So sollte mit einer 1.Stufe GIV nach der Expansion die höchste spezifische Oberfläche erreicht werden, da zwischen jeder Graphitschicht eine Interkalat-

schicht liegt und so theoretisch jede Graphitschicht von den anderen getrennt werden könnte. Dazu wurde eine 1.Stufe GIV mit Salpetersäure (GIV NO_3^-) hergestellt und im Kastenofen bei 1000°C expandiert (EGIV NO_3^-). Zum Vergleich wurde das Graphitsalz Nr.1 mit einem Interkalationsgrad von etwa 5% (aus PXRD abgeschätzt; siehe dritter Zwischenbericht) auf dieselbe Weise thermisch behandelt. Die aus den Physisorptionsmessungen berechneten BET-Oberflächen lagen im selben Bereich um $30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Tabelle 3).

Tabelle 3: BET-Oberflächen der verschiedenen EGs.

	GIV SO_3	GIV NO_3^-	GIV ClO_4^-	GIV SGL
Expansionsmethode	BET-Oberfläche/ m^2g^{-1}			
Kastenofen	15 35 (1h bei 86%RH vorbehandelt) 56 (3 Mal mit Wasser gewaschen)	26	90	35
IR-Laser	3	36 56 (6 Stunden bei 460°C nachbehandelt)	75	15
Hochfrequenzofen				29
Hochfrequenzofen direkte Kopplung				30

Realistisch läge ein höchstmöglich zu erwartender Wert im Bereich von reduziertem GO bei etwa $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, wenn noch zwei bis drei Graphitschichten zusammenhängen. Ein hoher Interkalationsgrad und eine niedrige Interkalationsstufe führen demnach nicht zu höheren spezifischen Oberflächen. So hat auch eine 1.Stufe GIV SO_3 nach der Expansion nur eine BET-Oberfläche von maximal $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Entscheidender für das Auseinanderreiben der Graphitschichten ist der sich aufbauende Druck. Damit dieser ausreichend groß werden kann, muss verhindert werden, dass das Interkalat seitlich aus dem Zwischenschichttraum hinaus diffundiert bevor sich der Druck senkrecht zu den Schichten aufbauen kann. Durch eine partielle Reduktion an den Schichträndern kann das Interkalat im Mittelbereich der Schichten eingeschlossen werden. Diese Reduktion kann mittels Wasser geschehen, da die GIV ein höheres Oxidationspotential als Wasser besitzt und sie demnach Wasser zu oxidieren vermag bzw. vom Wasser reduziert wird. Dazu wurde eine 1.Stufe GIV SO_3 bei 86% RH für eine Stunde behandelt. Sie hatte nach der Expansion

eine BET-Oberfläche von $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, etwa doppelt so groß wie eine unbehandelte Probe, und steht im Einklang mit dieser Behauptung. Ein vollständiges Verschließen der Plättchen kann durch mehrmaliges Waschen mit Wasser erreicht werden, wodurch sich die BET-Oberfläche auf $56 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ vergrößert.

Weiterhin zeigte sich eine Abhängigkeit der BET-Oberfläche von der Art des Interkalats. Je höher dessen Oxidationspotential ($E^0(\text{SO}_3) < E^0(\text{NO}_3^-) < E^0(\text{ClO}_4^-)$) ist, desto größer wird die BET-Oberfläche. In dieser Reihe steigt sowohl der mikroporöse ($< 20 \text{ Å}$) als auch der mesoporöse ($20\text{-}500 \text{ Å}$) Beitrag zur Oberfläche stetig an (Abbildung 18).

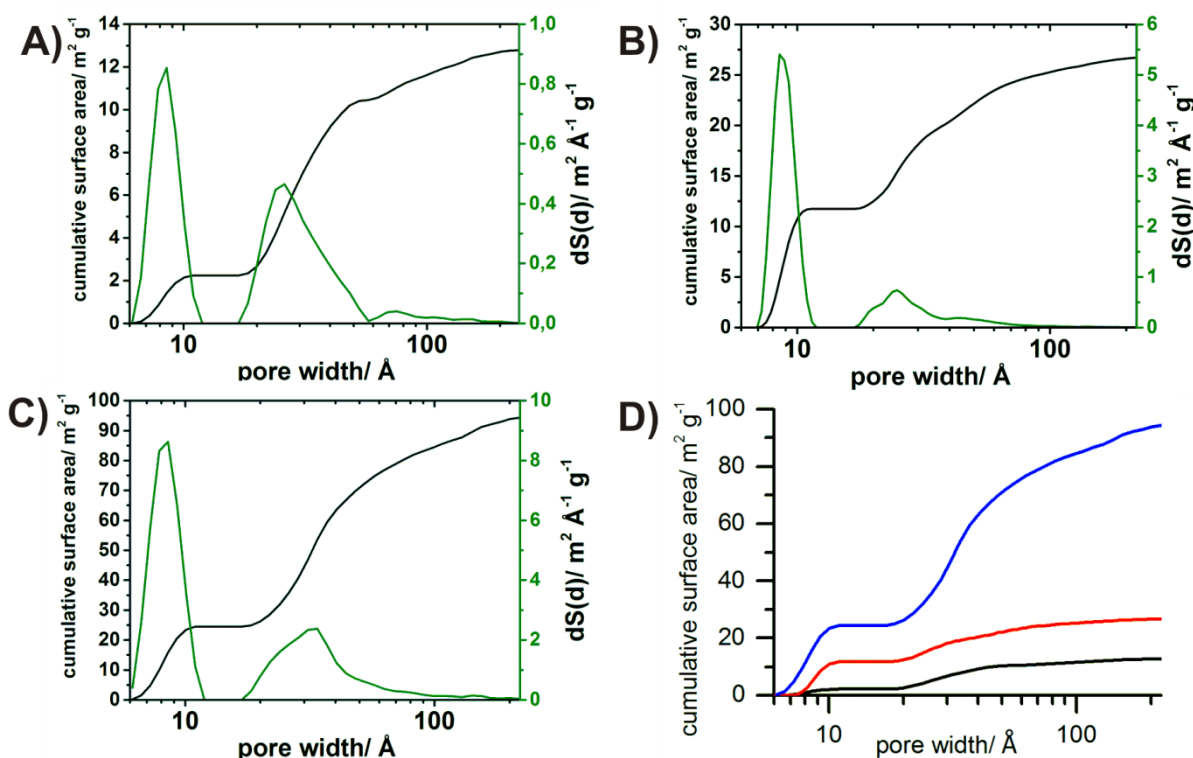


Abbildung 18: Porengrößenverteilung und kumulative BET-Oberfläche von 1. Stufe
 A) GIV SO_3 , B) GIV NO_3^- und C) GIV ClO_4^- , jeweils im Kastenofen bei 1000°C expandiert. D) Vergleich der kumulativen Oberflächen von EGIV SO_3 (blaue Linie), EGIV NO_3^- (rote Linie) und EGIV ClO_4^- (schwarze Linie).

Allerdings läuft der mikroporöse Anteil bei etwa $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ in eine Sättigung, wohingegen der mesoporöse Anteil keine besondere Limitierung aufzeigt. Der mikroporöse Anteil entsteht wohl fast ausschließlich aus der Überoxidation der Graphitschichten und der damit einhergehenden Defektbildung. So sinkt bei EGIV SO_3 der mikroporöse Anteil an der BET-Oberfläche von etwa $2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 19 blaue Linie) auf $0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Abbildung 19 rote Linie) und trägt beim mit Wasser gewaschenen GIV SO_3 (Abbildung 19 schwarze Linie) keinen Anteil mehr bei.

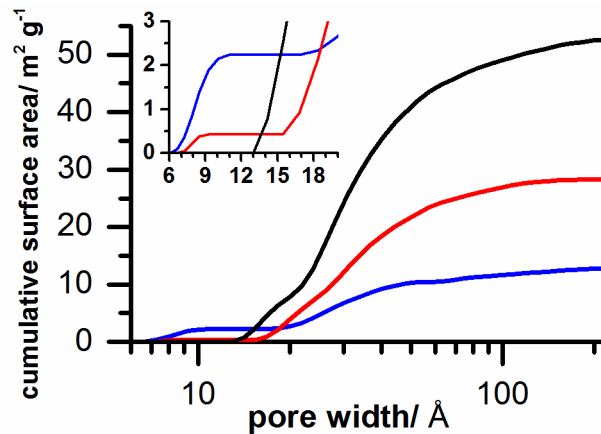


Abbildung 19: Vergleich der kumulativen Oberflächen von EGIV SO₃ unbehandelt (**blaue Linie**), EGIV SO₃ 1 Stunde bei 86% RH (**rote Linie**) und EGIV SO₃ drei Mal mit Wasser gewaschen (**schwarze Linie**).

Das Wasser hydrolysiert das SO₃ zu Schwefelsäure. Je höher die Wasser-Konzentration, desto vollständiger geschieht dies. Schwefelsäure besitzt ein weitaus geringeres Oxidationspotential ($E^0 = 0.16 \text{ V}$) als SO₃ ($E^0 \sim 1.4 \text{ V}$), wodurch der G während der Expansion weniger (bei unvollständiger Hydrolyse) bzw. nicht mehr überoxidiert wird. Der mesoporöse Anteil entsteht hier ausschließlich durch das Auseinandertreiben der Schichten. Bei Verwendung eines Interkalats mit einem höheren Oxidationspotential (z.B. NO₃⁻) entsteht zusätzliche Oberfläche durch Defektbildung. In Abbildung 20 ist zu erkennen, dass der mikroporöse Anteil an der Oberfläche konstant hoch bleibt während nur noch der mesoporöse Anteil zunimmt.

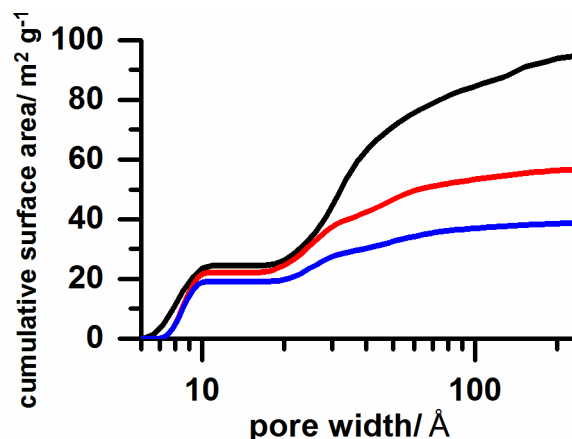


Abbildung 20: Vergleich der kumulativen Oberflächen von EGIV NO₃⁻ (**blaue Linie**), EGIV NO₃⁻ bei 460°C für 6 Stunden nachbehandelt (**rote Linie**) und EGIV ClO₄⁻ (**schwarze Linie**).

Durch die Überoxidation und auch bei der Zersetzung des Interkalats werden gasförmige Abbaustoffe (u.a. CO, CO₂, O₂) gebildet, welche die Graphitschichten zusätzlich ausei-

nander treiben und zwar umso mehr je mehr Abbauprodukte gebildet werden. Der EG aus der GIV mit dem Interkalat, welches das höchste Oxidationspotential hat, besitzt demnach auch die größte BET-Oberfläche. Die Tendenz zur Bildung von Defekten ist auch auf makroskopischer Ebene aus den REM-Aufnahmen ersichtlich. Während auf den REM Aufnahmen von EGIV SO_3 keine Löcher zu erkennen sind (Abbildung 21), zeigen die von EGIV NO_3^- bereits die ersten Defekte (Abbildung 22).

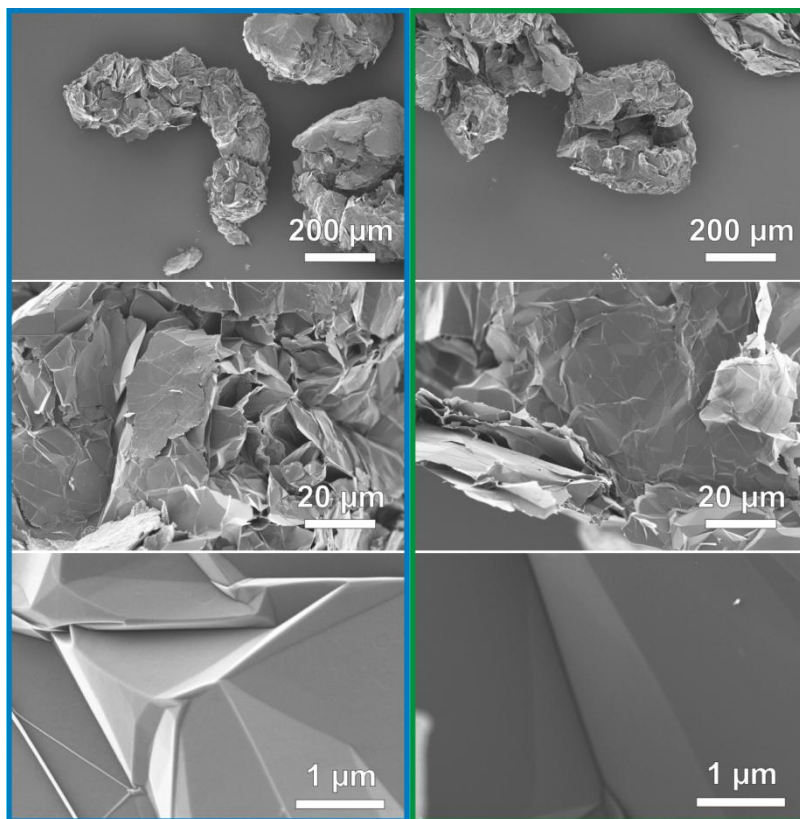


Abbildung 21: REM Aufnahmen von EGIV SO_3 mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

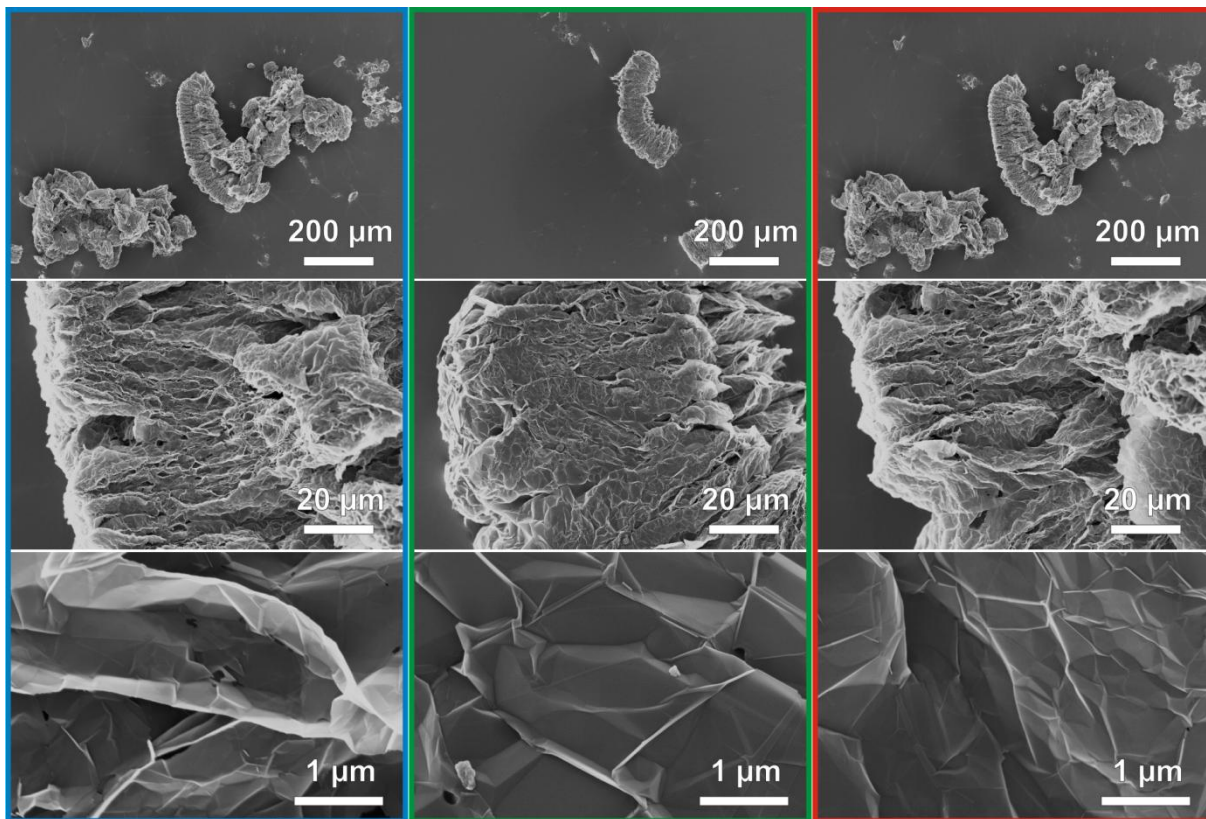


Abbildung 22: REM Aufnahmen von EGIV NO₃⁻ mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Die nachträgliche Temperaturbehandlung von EGIV NO₃⁻ bei 460°C für 6 Stunden führte zu einer Vergrößerung der BET-Oberfläche um etwa 50%. Die entsprechenden REM Aufnahmen (Abbildung 23) lassen im Vergleich zu EGIV NO₃⁻ eine deutliche Zunahme an Löchern erkennen. Diese öffnen anscheinend einige unzugängliche Poren, welche dann zur BET-Oberfläche beitragen können.

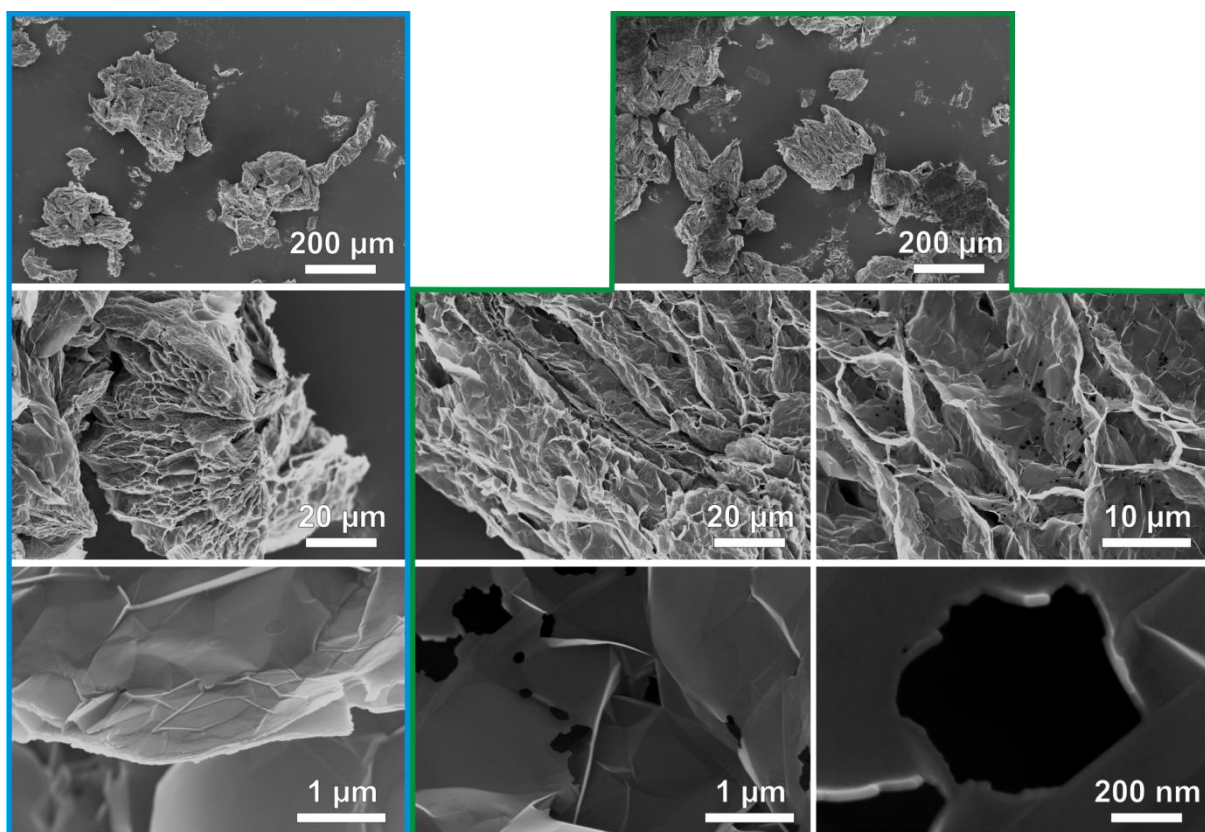


Abbildung 23: REM Aufnahmen von EGIV NO₃⁻ bei 460°C für 6 Stunden nachbehandelt mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Bei EGIV ClO₄⁻ verhält es sich ähnlich, jedoch korreliert die beträchtliche Vergrößerung der BET auf fast 100 m²g⁻¹ nicht mit der Defektanzahl (Abbildung 24), zumal diese im selben Bereich wie die von EGIV NO₃⁻ bei 460°C für 6 Stunden nachbehandelt liegt. Die Abbauprodukte von ClO₄⁻ blähen den G offensichtlich enorm auf. In den Expansionsexperimenten mit GIV ClO₄⁻ konnte nach etwa 2 Sekunden im Kastenofen bei 1000°C eine explosionsartige Kettenreaktion mit ausgeprägter Rauchentwicklung beobachtet werden, was sich deutlich von den anderen GIVs unterschied. Auch dessen kompakte Morphologie und die damit einhergehende höhere Schüttdichte weicht sichtlich von den anderen EGIVs ab. Was die Auswirkungen für damit gepressten Graphitfolien sind, bedarf einiger weiterführender Tests.

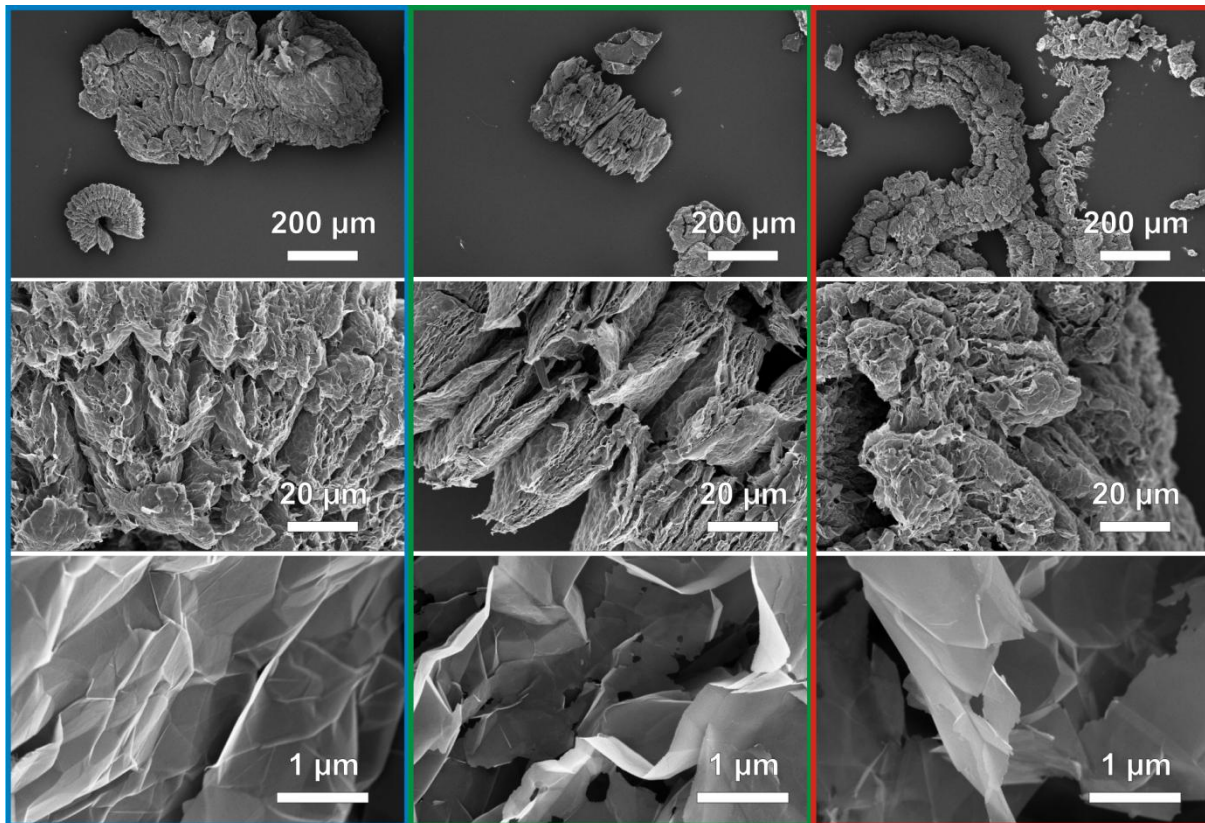


Abbildung 24: REM Aufnahmen von EGIV ClO_4^- mit unterschiedlichen Vergrößerungen.

Weiterhin wurden verschiedene Expansionsmethoden untersucht. Dabei sollte der Temperatursprung schnellstmöglich erfolgen um die GIV möglichst effizient zu expandieren. Neben der Wärmeleitung über Wärmestrahlung sollten Methoden mit einer deutlich größeren Leistungsflussdichte getestet werden. Dazu wurde versucht die GIV in einem Hochfrequenzofen durch Wirbelstromverluste unmittelbar zu erhitzen. Jedoch erwies sich die Kopplung an das magnetische Wechselfeld und die Induzierung der Wechselströme als nicht trivial. Eine lose in dem Quarzrohr liegende GIV koppelte nicht. Offenbar konnten sich keine Wechselströme ausbilden, da die Plättchen hatten keinen ausreichenden Kontakt untereinander. Eine zu einer Tablette gepresste GIV koppelte zwar, verlor die Kopplung jedoch schnell wieder durch das teilweise Expandieren und Zerfallen. Ein leichtes Anpressen mit einem Glasfaservlies, welches nur wenig größer als der Durchmesser des Quarzrohrs war, sorgte für einen steten Kontakt der Plättchen und ein vollständiges Expandieren. Prinzipiell hat diese Methode den Vorteil, dass der Leistungseintrag gezielt gesteuert werden kann und dass die zu expandierende Menge hochskalierbar ist.

Eine noch größere Leistungsflussdichte hat ein CO_2 -IR-Laser. In den Versuchen expandierten die GIVs augenblicklich. Allerdings schirmte der EG dann die noch nicht expan-

dierte GIV vor dem Laser ab, wodurch nur ein Teil expandiert werden konnte. Dies könnte mit einem Ventilatorsystem, das den äußerst leichten EG wegweht, umgangen werden. Zusätzlich könnte ein Förderband für kontinuierlichen Nachschub an GIV sorgen. Auch eine leichte Defokussierung des Laserstrahls würde eine größere Fläche bestrahlen und expandieren.

Jedoch zeigen die Daten zu den Expansionsmethoden mit höheren Leistungsflussdichten keine signifikanten Verbesserungen. Allerdings könnten die Energiekosten gesenkt werden, da im Vergleich zur Expansion im Kastenofen keine Wärmeverluste auftreten.

Die Herstellung der GIVs verläuft über einen nass-chemischen Prozess, bei dem überstöchiometrische Mengen einer starken Säure und eines Oxidationsmittels verwendet werden. Diese müssen dann von der GIV getrennt und die noch anhaftenden Substanzen abgewaschen werden. Dabei entstehen sowohl große Mengen an stark sauren Abwässern als auch Verluste der kostbaren/teuren konzentrierten Säure. Durch alleinige Verwendung eines reinen Säureanhydrids kann der Prozess auf eine quantitative Menge minimiert werden. Säureanhydride sind stärkere Oxidationsmittel als die entsprechenden Säuren und werden in der GIV-Herstellung als Oxidationsmittel verwendet. Beispielsweise kann bei der Verwendung von Salpetersäure das korrespondierende Anhydrid N_2O_5 über Kondensation mittels Entwässerung mit P_2O_5 in situ generiert werden. Ein stabiles und nicht explosives, flüssiges Anhydrid ist $\gamma\text{-SO}_3$. Dies kann aufgrund seines hohen Dampfdrucks bereits bei Raumtemperatur direkt ohne zusätzliche Oxidationsmittel oder Säuren bis zur 1. Stufe in G interkaliert werden. Das XRD dieser Verbindung zeigt ausschließlich Reflexe der 1. und 2. Stufe (Abbildung 25).

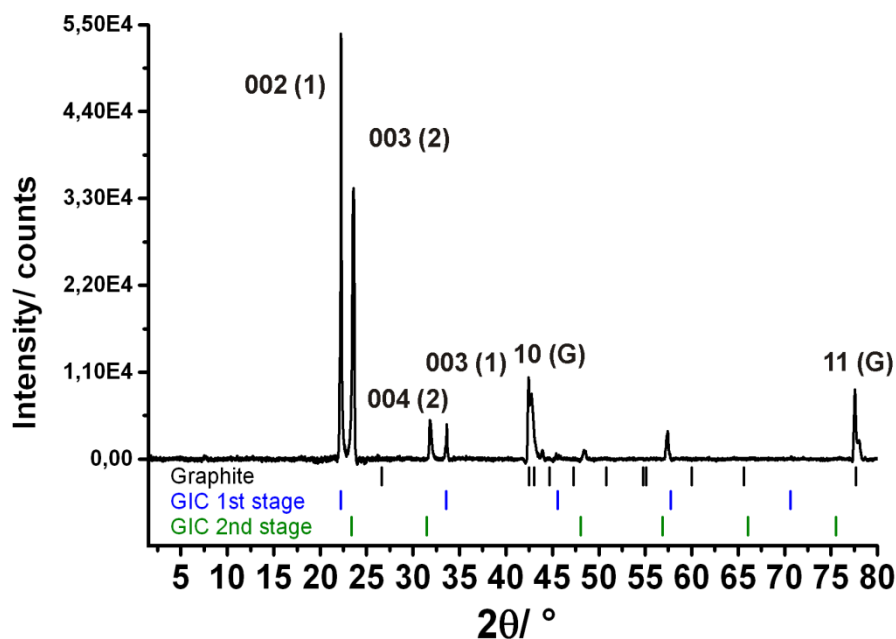


Abbildung 25: XRD von GIV(engl.GIC) SO₃ mit den Tics der Reflexe von Graphit (ref.code 00-026-1080), GIV 1.Stufe (00-047-0788) und GIV 2.Stufe (00-046-0889).

Aufgrund der Messmethode (XRD in Transmission in einer Kapillare) sind zusätzlich zur *00l*-Serie (002, 004 usw.) noch *hk*-Banden (10- und 11-Bande) der *ab*-Ebene vorhanden. Bei der Interkalation gibt es nur Änderungen im Schichtabstand (*c*-Richtung; *00l*-Reflexe), wohingegen die *hk*-Banden für G und die GIV gleichbleiben und weiterhin im XRD erscheinen; von Graphit sind keine *00l*-Reflexe mehr vorhanden. Außerdem verläuft die Interkalation stufenweise, wobei maximal zwei aneinandergrenzende Stufen nebeneinander auftreten. In dieser Verbindung sind die 1. und 2.Stufe nebeneinander vorhanden. Wäre die Interkalation von SO₃ unter den gewählten Bedingungen thermodynamisch gehindert, hätte sich maximal eine der niedrigeren Stufen gebildet. Die GIV SO₃ hatte noch dazu eine ausgeprägte stahlblaue Farbe (Abbildung 26), die nur bei einer GIV der 1.Stufe auftritt. Vermutlich wurde die GIV aufgrund der Restfeuchtigkeit des Inertgases in der Glovebox während der Probenpräparation teilweise reduziert.



Abbildung 26: Fotografie einer 1.Stufe GIV SO3.

Des Weiteren kann über die direkte Interkalation von SO_3 der Interkalationsgrad über dessen Partialdruck gesteuert und definierte GIVs hergestellt werden, welche exakt die nötige Menge an Interkalat besitzen. Die Kosten würden dadurch enorm reduziert. Zudem kann für die anschließende Expansion durch die Parameter Wasserdampfmenge und Zeit die entstehende BET-Oberfläche in einem Bereich von etwa 10 bis $60 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ eingestellt werden (Abbildung 27).

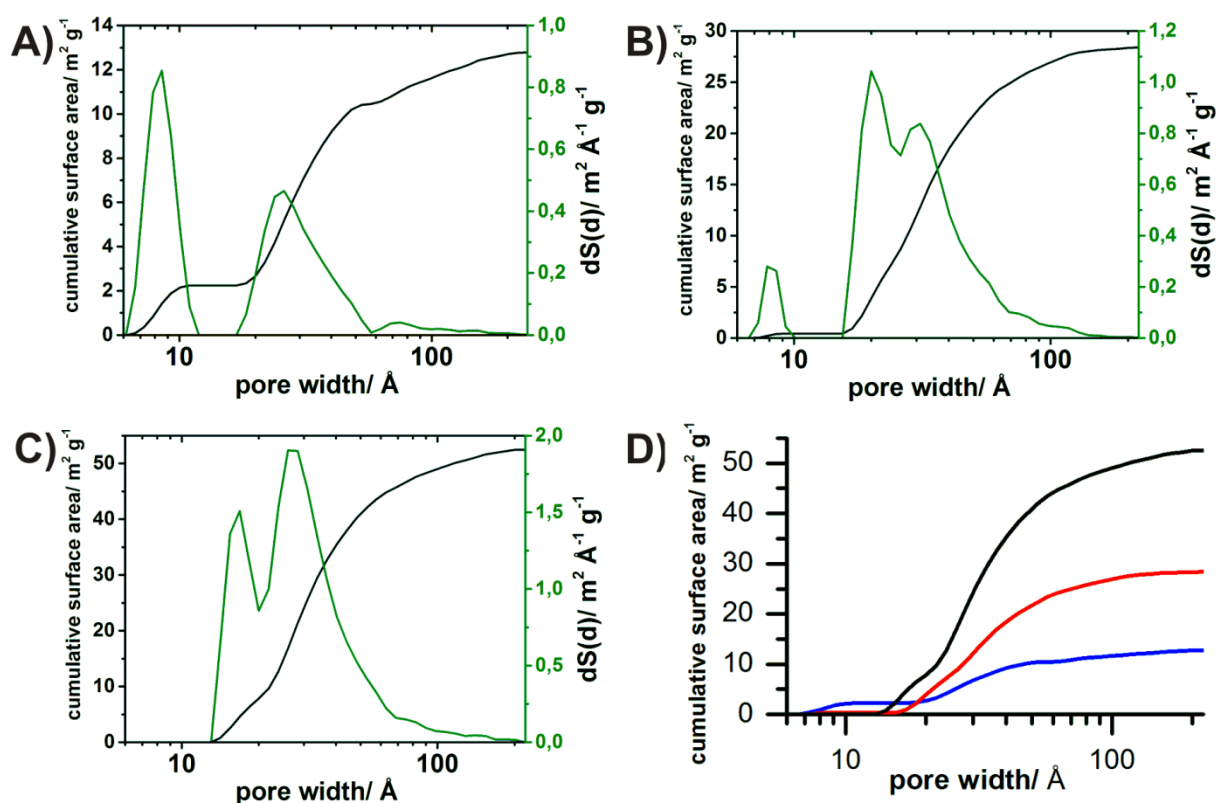


Abbildung 27: Porengrößenverteilung und kumulative BET-Oberfläche von GIV SO₃ A) unbehandelt, B) 1 Stunde bei 86% RH und C) drei Mal mit Wasser gewaschen; dann jeweils im Kastenofen bei 1000°C expandiert. D) Vergleich der kumulativen Oberflächen von EGIV SO₃ unbehandelt (blaue Linie), EGIV SO₃ 1 Stunde bei 86% RH (rote Linie) und EGIV SO₃ drei Mal mit Wasser gewaschen (schwarze Linie).

Dieser weniger defekt-belastete EGIV SO₃ sollte sowohl bessere mechanischen Eigenschaften als auch eine höhere elektrische Leitfähigkeit als der EGIV NO₃⁻ und EGIV ClO₄⁻ besitzen.^[27] Ebenfalls sollte der Stofftransport durch Graphitfolien, die durch Pressen von EGIV SO₃ hergestellt wurden, verringert sein, da der Diffusionspfad durch eine kleinere Anzahl an Defekten verlängert wird.

Reference List

- [1.] W. Biberacher, A. Lerf, J. O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, *Mater.Res.Bull.* **1982**, 17 1385-1392.
- [2.] L. Staudenmaier, *Ber.dtsch.chem.Ges.* **1899**, 31 1481-1487.
- [3.] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J.Am.Chem.Soc.* **1958**, 80 1339.
- [4.] B. C. Brodie, *Phil.Trans.Roy.Soc.London A* **1859**, 149 249-259.
- [5.] D. Ogrin, J. Chattopadhyay, A. K. Sadana, W. Billups, A. R. Barron, *J.Am.Chem.Soc.* **2006**, 128 11322-11323.
- [6.] W. Rudorff, W. F. Siecke, *Chemische Berichte-Recueil* **1958**, 91 1348-1354.
- [7.] V. A. Petrov, D. D. Desmarteau, *Inorg.Chem.* **1992**, 31 3776-3778.
- [8.] V. A. Petrov, G. Resnati, *Chem.Rev.* **1996**, 96 1809-1823.

- [9.] M. Bottomley, A. R. Ubbelohde, G. S. Parry, D. A. Young, *Journal of the Chemical Society* **1963**, 5674-5680.
- [10.] V. S. Leshin, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, *Inorganic Materials* **2004**, 40 649-655.
- [11.] W. Rüdorff, U. Hofmann, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1938**, 238 1-50.
- [12.] N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, A. V. Nikitin, O. N. Shornikova, V. V. Avdeev, *Inorganic Materials* **2001**, 37 584-590.
- [13.] W. Rüdorff, *Adv.Inorg.Chem.* **1959**, 1 223-266.
- [14.] M. Inagaki, N. Iwashita, E. Kouno, *Carbon* **1990**, 28 49-55.
- [15.] N. Iwashita, M. Inagaki, *Nippon Kagaku Kaishi* **1992**, 1412-1422.
- [16.] V. V. Avdeev, O. A. Tverezovskaya, N. E. Sorokina, I. V. Nikol'skaya, A. I. Finaenov, *Inorganic Materials* **2000**, 36 214-218.
- [17.] H. P. Boehm, M. Eckel, W. Scholz, *Z.Anorg.Allg.Chem.* **1967**, 353 236-242.
- [18.] N. A. Cordero, J. A. Alonso, *Nanotechnology* **2007**, 18 .
- [19.] C. Engtrakul, M. F. Davis, T. Gennett, A. C. Dillon, K. M. Jones, M. J. Heben, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127 17548-17555.
- [20.] W. Zhou, P. A. Heiney, H. Fan, R. E. Smalley, J. E. Fischer, *J.Am.Chem.Soc.* **2005**, 127 1640-1641.
- [21.] V. A. Davis, L. M. Ericson, A. N. G. Parra-Vasquez, H. Fan, Y. H. Wang, V. Prieto, J. A. Longoria, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, M. Pasquali, *Macromolecules* **2004**, 37 154-160.
- [22.] S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J.Phys.Chem.B* **2004**, 108 8794-8798.
- [23.] V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, R. D. Booker, J. Schmidt, E. Kesselman, W. Zhou, H. Fan, W. W. Adams, R. H. Hauge, J. E. Fischer, Y. Cohen, Y. Talmon, R. E. Smalley, M. Pasquali, *Nature Nanotechnology* **2009**, 4 830-834.
- [24.] N. Behabtu, J. R. Lomeda, M. J. Green, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, D. V. Kosynkin, D. Tsentelovich, A. N. G. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. M. Tour, M. Pasquali, *Nature Nanotechnology* **2010**, 5 406-411.
- [25.] C. Schafhaeuti, *J.Prakt.Chem.* **1840**, 21 129-157.
- [26.] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Rousset, *Carbon* **2001**, 39 507-514.
- [27.] D. A. Kunz, P. Feicht, S. Gödrich, H. Thurn, G. Papastavrou, A. Fery, J. Breu, *Adv.Mater.* **2012**, 25 1337-1341.

8. Publikationsliste

8.1. Publikationen

D.A. Kunz, **P. Feicht**, S. Gödrich, H. Thurn, G. Papastavrou, A. Fery, J. Breu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 1337-1341.

D.A. Kunz, J. Schmidt, **P. Feicht**, F. Richter, J. Erath, A. Fery, J. Breu, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 4275-4280.

P. Feicht, D.A. Kunz, A. Lerf, J. Breu, *Carbon* **2014**, *80*, 229-234.

P. Feicht, J. Breu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2015**, *641*, 1093-1098.

A. Edenhardter*, **P. Feicht***, B. Diar-Bakerly, G. Beyer, J. Breu, *Polymer*, **2016**, *91*, 41-49.

M. Stöter, S. Gödrich, **P. Feicht**, S. Rosenfeldt, H. Thurn, J.W. Neubauer, M. Seuss, P. Lindner, H. Kalo, M. Möller, A. Fery, S. Förster, G. Papastavrou, J. Breu, *Angew. Chem.*, **2016**, *55*, 7398-7402.

P. Feicht, R. Siegel, H. Thurn, J.W. Neubauer, M. Seuss, T. Szabó, A.V. Talyzin, C. Halbig, S. Eigler, D.A. Kunz, A. Fery, G. Papastavrou, J. Senker, J. Breu, *Carbon*, **2017**, *117*, 700-705.

8.2. Konferenzen

2011: 16th International Symposium on Intercalation Compounds; Seč-Ústupy, Tschechien,

Poster: „Colloidal graphite oxide, its purification, phase transfer and electrokinetic properties”.

2012: Ostwald-Kolloquium der Kolloid Gesellschaft e.V.; Berlin,

Poster: „Gas barrier properties of graphene oxide”.

2014: 17. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung; Dresden,

Poster: „Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide by a two-phase extraction”.

2014: 1st Turkey Germany Joint Workshop on Polymeric Nanocomposites; Istanbul, Türkei, 2014

Vortrag: „Facile and scalable one-step production of organically modified graphene oxide and its flame retardant properties”.

9. Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt als erstes meinem Doktorvater Prof. Dr. Josef Breu. Das von Ihm aufgebrachte Vertrauen und die mir gelassenen Freiheiten weiß ich sehr zu schätzen. Sie gaben mir die Möglichkeit der freien Entfaltung. Ich durfte ausgesprochen viel von Ihm auf einem für mich neuem Themengebiet der Chemie lernen und konnte so meinen wissenschaftlichen Horizont bedeutend erweitern. Vielen Dank auch für etwaige harte Lektionen, die mich gestärkt meine weitere Laufbahn beschreiten lassen. Auch für Sein großes Verständnis und den starken Rückhalt bedanke ich mich sehr herzlich. Vielen Dank Herr Breu für wirklich alles!

Im gleichen Atemzug möchte ich mich bei meinem zweiten Doktorvater Prof. Dr. Anton Lerf sehr herzlich bedanken. Seine verständnisvolle und ruhige Art ermöglichte mir einen wunderbaren Einstieg in die Doktorarbeit. Ich bin dankbar dafür, dass ich aus seinem immensen Wissensschatz schöpfen durfte. Mit Freude blicke ich auf die Diskussionen, manchmal auch bei einem Weißbier, zurück. Vielen Dank Toni, dass Du mich so herzlich aufgenommen und wieder untergebracht hast!

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Oskar Nuyken und Dr. Martin Schneider. Ohne Euch hätte ich den tollen Weg gar nicht erst gehen können.

Großer Dank gilt meinen Kollegen aus dem „roten Labor“ (Mazen (5 53 43 1), Martin, Lumpi, Carina, Stirnerin, Raph(a)el, Michl, Christoph (w) und Sonja).

Noch dazu möchte ich mich bei allen Freunden und Kollegen am Lehrstuhl AC I dafür bedanken, dass sie mich so toll aufgenommen haben und wir viele ereignisreiche und lustige Stunden, Tage, Jahre miteinander verbracht haben. Insbesondere bei meinem Freund Daniel, Matthias, Josef und Thomas oder Martin. Auch Wolfgang, Beate, Bernd, Dieter, Lena, Sonja, Florian, Marco, Petra und Iris danke ich sehr für die Unterstützung während meiner Zeit hier am Lehrstuhl.

Vielen Dank auch an Prof. Dr. Jürgen Senker und den Lehrstuhl ACIII dafür, dass ich eines ihrer Zimmer in Beschlag nehmen dürfte und sie für mich so unendlich viele NMR Messungen mit einem fürchterlich zu packendem Material gemacht haben. Außerdem noch ein spezieller Dank an meinen Freund Marko.

Ich bedanke mich für die freundliche Integration in den Lehrstuhl PC I und II und für die tolle, fruchtbare Kooperation. Besonders hervorheben möchte ich Prof. Dr. Georg

Papastavrou, Prof. Dr. Andreas Fery, Markus Hund, Kutti, Max, Jens und Ben (Knicks für Dich).

Allen kooperierenden Lehrstühlen und Forschungsgruppen danke ich für deren tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung meiner Forschungsvorhaben. Dazu gehören Prof. Dr. Volker Altstädt, Prof. Dr. Alexandr Talyzin, Dr. Tamás Szabó, Prof. Dr. Siegfried Eigler und ihre Mitarbeiter, insbesondere Ute Kuhn.

Dank gebührt auch der Chemiker Spaßgesellschaft e.V. (CSG e.V.) für die zahlreichen Engagements innerhalb und außerhalb der Universität.

Ein weiterer besonderer Dank geht an den „Sechzger Stammtisch“, vor allem an Pfiff mit Sändy und David Hannibal, Ringko du Pfoegel, Ruhli und Fluppi alter Ninja-Schinese. Danke Jungs für eure Freundschaft.

Meinen Freunden MACRO (Maxim, Alma, Chrissl, Reza, Oli), Steven und Andi danke ich von Herzen für ihre Liebe, ihre Freundschaft und den Rückhalt, den sie mir gegeben haben.

Meine liebe Rosa, Du warst über all die Jahre seit Ende der Diplomarbeit bis jetzt mein Anker. Du hast mich mit unendlich viel Kraft und Liebe unterstützt. Ich danke Dir von tiefsten Herzen. Te quiero mucho como la trucha al trucho.

Mein größter Dank gilt zu guter Letzt meine Familie für ihre stete Liebe und Unterstützung über all die Jahre. Danke für die Gewissheit mich immer auf euch verlassen zu können.

Meiner Familie und Meinen Freunden sei daher auch diese Arbeit gewidmet.

10. Erklärung des Verfassers

Hiermit erkläre ich, dass keine Tatsachen vorliegen, die mich nach den gesetzlichen Bestimmungen über die Führung akademischer Grade zur Führung eines Doktorgrades unwürdig erscheinen lassen.

Hiermit erkläre ich mich damit einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes einer gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

Hiermit erkläre ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich habe die Dissertation nicht bereits zur Erlangung eines akademischen Grades anderweitig eingereicht und habe auch nicht bereits diese oder eine gleichartige Doktorprüfung endgültig nicht bestanden.

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern in Anspruch genommen habe und auch künftig nicht nehmen werde.

Bayreuth, 25. Januar 2017

Patrick Feicht